АКАДЕМИЯ НАУК СОЮЗА ССР

# ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

ТОМ
XXVIII

1
ВЫПУСК

ЯНВАРЬ
1954

ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР
МОСКВА

# ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ



---

Адрес редакции: Москва, Подсосенский пер., 21

# ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ





## ТОМ XXVIII, 1954 г.

ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР

PRINTED IN U. S. S. R.

# СКОРОСТЬ РЕАКЦИЙ ИЗОТОПНОГО ОБМЕНА ВОДОРОДА В БЕНЗОЛЕ И В НАФТАЛИНЕ ПРИ КАТАЛИЗЕ РАСТВОРОМ АМИДА КАЛИЯ В ЖИДКОМ ДЕЙТЕРИРОВАННОМ АММИАКЕ

*А. И. Шатенштейн и Е. А. Израилевич*

Обменные реакции изотопов водорода очень интенсивно изучались в течение двадцати лет [1]. Большие успехи в этой области достигнуты в СССР главным образом трудами А. И. Бродского и его учеников, а также А. Н. Несмеянова, Д. Н. Курсанова и других. Однако в последнее время сравнительно мало работ было посвящено изучению механизма обменных реакций, протекающих в растворах [2], и их истолкованию для выводов об особенностях строения и реакционной способности органических веществ [3].

То обстоятельство, что подавляющее большинство авторов при проведении обменных реакций обычно применяет тяжелую воду или дейтерированный спирт, сильно ограничивает эффективность метода, так как в этих условиях в большинстве случаев не обмениваются на дейтерий как-раз те атомы водорода, которые связаны с атомами углерода, составляющими скелет органических молекул.

Обменные реакции изотопов водорода в растворах принадлежат к числу протолитических реакций. Поскольку протолитическое равновесие в растворе очень сильно зависит от кислотно-основных свойств растворителя [4], этот фактор должен решающим образом сказаться и на протекании обменных реакций изотопов водорода, что подтверждается на опыте. Например, при действии раствора щелочи в тяжелой воде не удалось обменять водород в бензоле [5], тогда как он сравнительно легко обменивается при взаимодействии с дейтеросерной кислотой [6] или с раствором амида калия в жидком дейтерированном аммиаке [7].

От применения неводных дейтерированных растворителей следует ждать получения новых данных о реакционной способности органических веществ и о взаимном влиянии атомов в их молекулах, а также уточнения механизмов ряда органических реакций в растворах, в том числе и механизма самих обменных реакций изотопов водорода. Особенно интересные результаты должны дать параллельные опыты, выполненные с одними и теми же веществами в щелочном и в кислом растворителе.

Опыты, выполненные с щелочным и с кислым растворителем, взаимно дополняют друг друга, характеризуя электрофильную и нуклеофильную реакционную способность веществ. Измерение скорости обменных реакций и определение энергии их активации придают этой характеристике количественную форму.

В нашей лаборатории проводится систематическое исследование обменных реакций изотопов водорода в щелочной и кислой средах. Как уже упоминалось выше, ранее было показано, что при катализе амидом калия в среде жидкого дейтерированного аммиака легко обмениваются на дейтерий все атомы водорода в бензоле. Это является следствием очень большого сродства иона $NH'_2$ к протону, которое по расчету К. Б. Яцимирского равно 419 ккал [8].

В настоящей работе мы поставили перед собой задачу измерения ско-

рости реакции изотопного обмена водорода бензола и нафталина, определения энергии активации и установления зависимости скорости реакции от концентрации амида калия *. Решение такой задачи стало возможным благодаря проведению значительной методической работы.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Очистка препаратов. Бензол** обработан марганцовокислым калием, серной кислотой и ртутью. После этого препарат перегнан, отобрана фракция, кипящая в пределах $\pm$ 0,01°, которая подвергнута фракционированному вымораживанию. Температура плавления очищенного препарата бензола 5,52° С.

Чистый нафталин перекристаллизовывали из спирта и перегоняли в вакууме. Температура плавления 80,4° С.

Приготовление дейтерированного аммиака. Дейтерированный аммиак по предложению Н. М. Дыхно получали путем обменной реакции между тяжелой водой и обычным аммиаком, пользуясь, как и при всех дальнейших операциях, аппаратурой, сконструированной в нашей лаборатории для работы с сжиженными газами под давлением [9]***.

В стальном баллончике смешивали тяжелую воду и аммиак, после изотопного обмена аммиак отгоняли от воды в другой стальной баллончик, содержащий металлический калий. При каталитическом действии стенок сосуда образуется амид калия, который связывает влагу, содержащуюся в отогнанном аммиаке. Далее аммиак последовательно дважды медленно перегоняли.

Приготовление раствора амида калия известной концентрации. Стеклянную ампулку со взвешенным количеством металлического калия помещали в стальной баллончик, закрытый прибором с вентилем [9]. Баллончик несколько раз попеременно заполняли парами тщательно высушенного аммиака и эвакуировали, после чего при помощи битка, находящегося в баллончике, разбивали ампулку и перегоняли в баллончик сухой дейтерированный аммиак; зная вес последнего, устанавливали концентрацию раствора амида калия.

## Подготовка к опыту

Во избежание разложения амида калия, при опыте очень важно обеспечить отсутствие даже следов влаги. Поэтому всю аппаратуру очень тщательно высушивали и после сборки обрабатывали сухим парообразным аммиаком, как указано выше. Бензол кипятили в течение нескольких часов с металлическим натрием, а дальнейшие операции с ним выполняли в атмосфере хорошо осушенного воздуха.

Навески бензола (~0,3 г) брали, погружая в него и обламывая под жидкостью нижний капилляр эвакуированной трубочки. После заполнения трубочки бензолом капилляр вновь запаивали и трубочку взвешивали. Перед опытом обрезали нижний капилляр, на верхний конец трубочки надевали каучук, после чего конец трубочки помещали в стеклянную реакционную ампулу (см. [9], рис. 26). Верхний капилляр трубочки надламывали, нажимая на каучуковую трубку, и сухим воздухом, поступающим в последнюю, выдавливали бензол в реакционную ампулу, после чего взвешивали пустую трубочку с отрезанными капиллярами.

Реакционную ампулу ввинчивали в прибор с вентилем. Заморозив бензол, эвакуировали реакционную ампулу и осушали парами аммиака через переходную гайку прибор присоединяли к аналогичному прибору, с другой стороны которого ввинче[н] баллончик, содержащий раствор амида калия, и вводили 4—5 г раствора амида, количество которого определяли по уменьшению веса баллончика.

Проведение опыта. В начале приливания раствора амида к бензол[у] или нафталину засекали время секундомером. Приливание раствора амида и растворение в нем бензола продолжались 30—60 сек., а растворение навески нафталина 70—100 сек. Ампулу с реакционной смесью помещали в термостат, в котором поддерживали температуру с точностью $\pm$ 0,05°. Чтобы оборвать реакцию обмена водород[а] в бензоле, реакционную ампулу через прибор с вентилем быстро соединяли с ампулой, содержащей ледяную воду, в которую при перемешивании выливали реакционну[ю] смесь. Это продолжалось 1,5—2 мин. После того как слой бензола отстаивался, его отделяли при помощи оттянутой пипетки, обрабатывали безводной сернокисло[й] медью, отгоняли и вновь перегоняли над металлическим натрием. Ампулу с раствор[ом]

* При проведении работы большую помощь оказала М. И. Рихтер, которой приносим благодарность

** Препарат бензола любезно предоставлен Е. Н. Гурьяновой.

*** О технике работы с растворами амида калия в жидком аммиаке см. [10]

нафталина в жидком дейтероаммиаке быстро охлаждали, после чего аммиак отгоняли при —30° в приемник, охлажденный до —78°.

Анализ. Для определения изотопного состава бензола и аммиака их сжигали, полученную воду очищали, избегая фракционирования при перегонке, и измеряли плотность с относительной ошибкой 1—2%. Аммиак анализировали 2—3 раза и брали среднее значение.

## Расчет результатов

Чтобы установить число атомов водорода, обменивающихся на дейтерий, достаточно знать концентрацию дейтерия в растворителе до опыта, в веществе в момент окончания опыта и коэффициент распределения дейтерия между органическим веществом и растворителем*.

Обозначим концентрацию дейтерия в растворителе до опыта $c_р^0$. Концентрацию дейтерия в веществе до опыта примем равной нулю. Концентрацию дейтерия в веществе и в растворителе в момент окончания опыта обозначим через $c_в$ и $c_р$. Общее число атомов, водорода в веществе равно $N_в$, а искомое число атомов водорода, обменявшихся на дейтерий, равно $n$. Число молей вещества и растворителя в реакционной смеси равно соответственно $m_в$ и $m_р$.

Если $m_р$ велико по сравнению с $m_в$, коэффициент распределения $\alpha$ мало отличается от единицы, концентрация дейтерия в растворителе мала и все атомы водорода в молекуле растворителя являются равноценными, то для вычисления $n$ можно пользоваться приближенной формулой

$$n = \frac{c_в N_в}{c_р^0 \alpha}. \tag{1}$$

При недостаточно больших значениях $\frac{m_р}{m_в}$ более точные результаты дает формула

$$n = \frac{c_в N_в}{\left(c_р^0 - c_в \frac{m_в N_в}{m_р N_р}\right)\alpha}, \tag{2}$$

где в знаменателе фигурирует выражение для $c_р$, полученное из уравнения баланса. При расчетах мы пользовались формулой (2).

Константу скорости обменной реакции вычисляли по уравнению первого порядка

$$k = \frac{2,3}{t} \lg \frac{n_\infty}{n_\infty - n_t}, \tag{3}$$

где $n_t$ и $n_\infty$ — значения $n$ в момент времени $t$ от ее начала и по достижении равновесия. Время $t$ выражено в секундах.

## Ошибки опытов

Главная ошибка при определении константы скорости реакции обусловлена ошибками изотопного анализа. В опытах с бензолом в менее благоприятных случаях она может вызвать ошибку в константе скорости до 15%.

Концентрация раствора амида калия известна с точностью 3—5%. Ошибка могла бы быть большей, если частичное превращение амида калия в едкое кали осталось бы незамеченным. Однако ошибка по этой причине навряд ли имела место, так как реакционные смеси были прозрачны, тогда как растворимость едкого кали в жидком аммиаке очень мала: например, при —35° растворимо $\sim 5 \cdot 10^{-6}$ моль/л [11].

Изменение концентрации раствора амида калия вследствие испарения растворителя по мере расходования раствора могло вызвать ошибку $\sim 3\%$, и мы ею пренебрегали.

---

* Если обменную реакцию проводят в большом избытке растворителя, не содержащего протия, знание коэффициента распределения дейтерия не обязательно.

Ошибки в учете времени и колебания температуры не могли существенно сказаться на результатах.

Максимальное отклонение величины энергии активации реакции изотопного обмена водорода в бензоле от среднего ее значения не достигало 1000 кал. Такое отклонение соответствует ошибке в определении констант скорости реакции порядка $\pm 10\%$, т. е. согласуется с оценкой ошибок опытов. Точность опытов с нафталином была меньшей.

При оценке полученных данных по кинетике обмена водорода надо иметь в виду также следующее.

Скорость обменной реакции зависит от концентрации дейтерия в растворителе [12]. Это связано с тем, что вероятность присоединения дейтерона или протона задается соотношением концентраций дейтерия и протия, а также зависит от относительной скорости перехода дейтерона и протона. Наиболее простые соотношения должны наблюдаться при проведении обменной реакции между обычным веществом и растворителем с концентрацией дейтерия, близкой к 100%, или же при проведении обменной реакции между растворителем обычного изотопного состава и веществом, содержащим 100% дейтерия. По экспериментальным причинам нам пока было трудно осуществить эти условия.

В зависимости от концентрации дейтерия в растворителе меняется соотношение между концентрациями ионов $NH_2'$, $NHD'$ и $ND_2'$, каталитическая активность которых, вероятно, неодинакова.

В наших опытах мы фиксировали концентрацию дейтерия в аммиаке в пределах 3,8~5,0 ат. %. Отношение числа молей аммиака ($m_р$) к числу молей бензола ($m_в$) варьировало в пределах от 50 до 90, а к числу молей нафталина — в пределах от 130 до 300.

## РЕЗУЛЬТАТЫ ИЗМЕРЕНИЙ

В табл. 1 приведены значения $(\alpha n)_\infty$ для реакции изотопного обмена водорода в бензоле. Опыты выполнены при комнатной температуре.

Таблица 1

**Значения $(\alpha n)_\infty$ для бензола**

| $T$ (часы) | $KNH_2$ $N$ | $\frac{m_р}{m_в}$ | $c_р^0$ | $c_в$ | $(\alpha n)_\infty$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 30 | 0,06 | 73 | 4,60 | 4,14 | 5,51 |
| 93 | 0,06 | 79 | 4,60 | 4,10 | 5,47 |
| 26 | 0,19 | 29 | 4,50 | 3,72 | 5,26 |
| 72 | 0,19 | 12 | 4,50 | 3,52 | 5,39 |
| 76 | 0,43 | 21 | 5,34 | 4,60 | 5,50 |

При комнатной температуре среднее значение $(\alpha n)_\infty = 5{,}43 \pm 0{,}1$.

Так как $\frac{(\alpha n)_\infty}{N_в} = \alpha$, то $\alpha = 0{,}91 \pm 0{,}02$.

В табл. 2 приведены значения $(\alpha n)_\infty$ для реакции изотопного обмена водорода для нафталина. Опыты выполнены при комнатной температуре.

Таблица 2

**Значения $(\alpha n)_\infty$ для нафталина**

| $T$ (часы) | $KNH_2$ $N$ | $\frac{m_р}{m_р}$ | $c_р^0$ | $c_в$ | $(\alpha n)_\infty$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 25 | 0,024 | 147 | 4,76 | 4,16 | 7,08 |
| 118 | 0,024 | 80 | 4,76 | 4,10 | 7,08 |
| 72 | 0,060 | 147 | 5,10 | 4,60 | 7,34 |
| 24 | 0,059 | 153 | 4,60 | 4,16 | 7,35 |
| 45 | 0,059 | 143 | 4,60 | 4,16 | 7,36 |
| 52 | 0,010 | 123 | 5,21 | 4,74 | 7,43 |
| 72 | 0,010 | 126 | 5,21 | 4,86 | 7,44 |

При комнатной температуре среднее значение $(\alpha n)_\infty = 7{,}30 \pm 0{,}1$, откуда $\alpha = 0{,}91 \pm 0{,}02$.

Таким образом вероятное значение коэффициента распределения дейтерия между C — H-связью ароматических углеводородов и N — H-связью аммиака равно $0{,}91 \pm 0{,}02$.

Ранее [6] из большого числа измерений, выполненных с меньшей точностью, с разнообразными ароматическими углеводородами было найдено, что в среднем $\alpha = 0{,}88$.

Скорость изотопного обмена водорода в бензоле была измерена при температурах 0,25 и 40° при концентрациях амида калия от 0,01 до 0,43 $N$. Результаты опытов приводятся в табл. 3.

Таблица 3

**Скорость изотопного обмена водорода в бензоле**

| $\frac{KNH_2}{N}$ | $T$ (мин.) | $\frac{m_р}{m_в}$ | $\frac{m_{KNH_2}}{m_р}$ | $c_р$ | $c_в$ | $\alpha n$ | $k$ сек$^{-1}$ | $k_{ср}$ сек$^{-1}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | $t = 0°$ | | | | |
| 0,010 | 2588 | 79 | 0,022 | 4,74 | 1,98 | 2,53 | $4{,}07\cdot10^{-6}$ | |
| 0,010 | 4403 | 74 | 0,021 | 4,74 | 2,62 | 3,45 | $3{,}85\cdot10^{-6}$ | $4{,}0\cdot10^{-6}$ |
| 0,021 | 241 | 91 | 0,0045 | 5,00 | 0,45 | 0,55 | $7{,}42\cdot10^{-6}$ | |
| 0,021 | 1420 | 59 | 0,035 | 5,00 | 2,04 | 2,48 | $7{,}21\cdot10^{-6}$ | $7{,}3\cdot10^{-6}$ |
| 0,43 | 60,5 | 74 | 0,891 | 5,34 | 1,34 | 1,52 | $8{,}95\cdot10^{-5}$ | |
| 0,43 | 127 | 69 | 0,829 | 5,34 | 2,34 | 2,66 | $8{,}82\cdot10^{-5}$ | $8{,}9\cdot10^{-5}$ |
| | | | | $t = 25°$ | | | | |
| 0,010 | 481 | 64 | 0,018 | 4,74 | 3,00 | 3,87 | $4{,}37\cdot10^{-5}$ | |
| 0,010 | 301 | 59 | 0,017 | 4,74 | 2,40 | 3,09 | $4{,}70\cdot10^{-5}$ | |
| 0,010 | 181 | 61 | 0,017 | 4,74 | 1,56 | 2,01 | $4{,}26\cdot10^{-5}$ | $4{,}4\cdot10^{-5}$ |
| 0,014 | 182 | 50 | 0,020 | 3,84 | 1,63 | 2,59 | $5{,}99\cdot10^{-5}$ | |
| 0,014 | 61 | 48 | 0,019 | 3,84 | 0,62 | 0,98 | $5{,}47\cdot10^{-5}$ | $5{,}7\cdot10^{-}$ |
| 0,021 | 61 | 56 | 0,033 | 5,00 | 1,20 | 1,45 | $8{,}53\cdot10^{-5}$ | |
| 0,021 | 121 | 61 | 0,036 | 5,00 | 2,04 | 2,48 | $8{,}46\cdot10^{-5}$ | |
| 0,021 | 242 | 53 | 0,031 | 5,00 | 3,16 | 3,88 | $8{,}72\cdot10^{-5}$ | $8{,}6\cdot10^{-}$ |
| 0,059 | 61 | 72 | 0,120 | 4,60 | 2,02 | 2,67 | $1{,}86\cdot10^{-4}$ | |
| 0,059 | 32 | 65 | 0,106 | 4,60 | 1,22 | 1,61 | $1{,}84\cdot10^{-4}$ | |
| 0,059 | 91,5 | 56 | 0,100 | 4,60 | 2,56 | 3,41 | $1{,}82\cdot10^{-4}$ | $1{,}8\cdot10^{-4}$ |
| 0,19 | 60 | 68 | 0,361 | 4,50 | 3,08 | 4,19 | $4{,}15\cdot10^{-4}$ | |
| 0,19 | 42,5 | 51 | 0,273 | 4,50 | 2,63 | 3,59 | $4{,}28\cdot10^{-4}$ | $4{,}2\cdot10^{-5}$ |
| | | | | $t = 40°$ | | | | |
| 0,010 | 61,5 | 71 | 0,020 | 4,74 | 1,84 | 2,36 | $1{,}57\cdot10^{-4}$ | |
| 0,010 | 91,5 | 66 | 0,018 | 4,74 | 2,52 | 3,24 | $1{,}68\cdot10^{-4}$ | |
| 0,010 | 121,5 | 71 | 0,020 | 4,74 | 2,92 | 3,76 | $1{,}64\cdot10^{-4}$ | $1{,}6\cdot10^{-4}$ |
| 0,021 | 21,5 | 75 | 0,044 | 5,00 | 1,30 | 1,57 | $2{,}72\cdot10^{-4}$ | |
| 0,021 | 41,5 | 86 | 0,050 | 5,00 | 2,50 | 3,04 | $3{,}36\cdot10^{-4}$ | |
| 0,021 | 61,5 | 81 | 0,047 | 5,00 | 3,04 | 3,70 | $3{,}15\cdot10^{-4}$ | $3{,}1\cdot10^{-4}$ |

На основании данных, полученных при концентрации амида равной 0,01 и 0,021 $N$, вычислена энергия активации реакции:

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| 0,010 $N$ | 15640 | 15750 | 15950 | Среднее 15800 кал, |
| 0,021 $N$ | 15920 | 15850 | 15700 | Среднее 15800 кал. |

В качестве среднего значения энергии активации реакции изотопного обмена водорода в бензоле примем величину $15800 \pm 500$ кал.

Сопоставим средние значения констант скорости для разных концентраций амида калия.

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| $t = 0°$ | $N = 0{,}010$<br>$4{,}0 \cdot 10^{-6}$ | $N = 0{,}021$<br>$7{,}3 \cdot 10^{-6}$ | $N = 0{,}43$<br>$8{,}9 \cdot 10^{-5}$ | | |
| $t = 25°$ | $N = 0{,}010$<br>$4{,}4 \cdot 10^{-5}$ | $N = 0{,}014$<br>$5{,}7 \cdot 10^{-5}$ | $N = 0{,}021$<br>$8{,}6 \cdot 10^{-5}$ | $N = 0{,}059$<br>$1{,}8 \cdot 10^{-4}$ | $N = 0{,}19$<br>$4{,}2 \cdot 10^{-4}$ |
| $t = 40°$ | $N = 0{,}010$<br>$1{,}6 \cdot 10^{-4}$ | $N = 0{,}021$<br>$3{,}1 \cdot 10^{-4}$ | | | |

В разбавленных растворах амида калия скорость реакции примерно пропорциональна концентрации амида. С ростом концентрации последнего скорость увеличивается медленнее, чем повышается концентрация амида. Так, при повышении концентрации амида калия с 0,01 до 0,43 $N$, т. е. в 43 раза, константа скорости возрастает только в 23 раза. Эта закономерность, повидимому, обязана сильному междуионному взаимодействию в жидком аммиаке и образованию ионных пар между ионом $NH'_2$ и катионом металла по мере повышения концентрации амида. Аналогичный концентрационный эффект наблюдается при кислотном катализе в жидком аммиаке [4].

Заметим, что если кислотный катализ в жидком аммиаке сравнительно подробно изучен, то настоящая работа, насколько нам известно, является первой попыткой количественного изучения щелочного катализа в этом рас-

Таблица 4

**Скорость изотопного обмена водорода в нафталине**

| $T$ (мин.) | $\frac{m_р}{m_в}$ | $c_р^0$ | $c_в$ | $\alpha n$ | $k$ сек$^{-1}$ | $k_{ср}$ сек$^{-1}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | $t = 10{,}5°$; $KNH_2 = 0{,}010\ N$ | | | |
| 150 | 147 | 5,21 | 2,92 | 4,53 | $1{,}08 \cdot 10^{-4}$ | |
| 150 | 148 | 5,21 | 2,80 | 4,32 | $9{,}65 \cdot 10^{-5}$ | |
| 180 | 150 | 5,21 | 3,04 | 4,72 | $9{,}34 \cdot 10^{-5}$ | $9{,}9 \cdot 10^{-5}$ |
| | | | $t = 25°$; $KNH_2 = 0{,}010\ N$ | | | |
| 50 | 184 | 5,21 | 3,34 | 5,18 | $4{,}00 \cdot 10^{-4}$ | |
| 60 | 146 | 5,21 | 3,42 | 5,31 | $3{,}50 \cdot 10^{-4}$ | |
| 61 | 128 | 5,10 | 3,08 | 4,89 | $3{,}03 \cdot 10^{-4}$ | |
| 61 | 157 | 4,74 | 3,34 | 5,71 | $4{,}28 \cdot 10^{-4}$ | |
| 70 | 130 | 5,21 | 3,22 | 5,01 | $2{,}76 \cdot 10^{-4}$ | |
| 80 | 153 | 5,10 | 3,62 | 5,75 | $3{,}22 \cdot 10^{-4}$ | |
| 80 | 157 | 4,74 | 3,26 | 5,57 | $3{,}09 \cdot 10^{-4}$ | $3{,}4 \cdot 10^{-4}$ |
| | | | $t = 25°$; $KNH_2 = 0{,}021\ N$ | | | |
| 10 | 131 | 5,47 | 1,18 | 1,74 | $4{,}54 \cdot 10^{-4}$ | |
| 10 | 130 | 5,47 | 1,28 | 1,88 | $4{,}96 \cdot 10^{-4}$ | |
| 32 | 163 | 5,47 | 3,02 | 4,46 | $4{,}91 \cdot 10^{-4}$ | |
| 32 | 161 | 5,47 | 3,02 | 4,46 | $4{,}91 \cdot 10^{-4}$ | |
| 38 | 156 | 5,24 | 3,46 | 5,35 | $6{,}74 \cdot 10^{-4}$ | |
| 41 | 166 | 4,58 | 3,12 | 5,47 | $5{,}90 \cdot 10^{-4}$ | |
| 41 | 311 | 3,84 | 2,72 | 5,70 | $7{,}18 \cdot 10^{-4}$ | |
| 41 | 300 | 3,84 | 2,72 | 5,70 | $7{,}18 \cdot 10^{-4}$ | |
| 41 | 153 | 3,84 | 2,46 | 5,18 | $5{,}86 \cdot 10^{-4}$ | |
| 41 | 148 | 5,00 | 3,78 | 6,13 | $7{,}27 \cdot 10^{-4}$ | |
| 41 | 122 | 5,00 | 3,62 | 5,88 | $6{,}64 \cdot 10^{-4}$ | |
| 63 | 161 | 5,47 | 4,16 | 6,16 | $4{,}90 \cdot 10^{-4}$ | $5{,}9 \cdot 10^{-4}$ |
| | | | $t = 40°$; $KNH_2 = 0{,}011\ N$ | | | |
| 25 | 162 | 5,21 | 3,98 | 6,19 | $1{,}26 \cdot 10^{-3}$ | |
| 25 | 152 | 5,21 | 4,04 | 6,29 | $1{,}32 \cdot 10^{-3}$ | $1{,}3 \cdot 10^{-3}$ |

творителе. Представляло бы интерес сравнить каталитическую активность амидов различных щелочных металлов. Можно ожидать неодинакового ее изменения с ростом концентрации в зависимости от радиуса иона металла.

Считая энергию активации реакции изотопного обмена водорода в бензоле равной 15800 кал и принимая, что она не зависит от концентрации амида калия, вычислим значения предэкспоненциального фактора для разных концентраций амида.

Константа скорости реакции выражается общим уравнением

$$k = 10^A e^{-15800/1,986T},$$

где для разных концентраций амида калия $A$ имеет такие значения:

| $t$°C | 0,010 $N$ | 0,021 $N$ | 0,059 $N$ | 0,19 $N$ | 0,43 $N$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 0 | 7,25 | 7,51 | — | — | 8,62 |
| 25 | 7,23 | 7,52 | 7,85 | 8,22 | — |
| 40 | 7,23 | 7,52 | — | — | — |
| Среднее | 7,24 | 7,52 | 7,85 | 8,22 | 8,62 |

При изучении кислотного катализа реакций аммонолиза было установлено [4], что с повышением концентрации катализатора энергия активации реакций растет. Возможно, что то же имеет место и при щелочном катализе. Тогда истинные значения $A$ при высоких концентрациях амида будут отличаться от приведенных выше.

Скорость изотопного обмена водорода в нафталине была измерена при температурах 10,5 и 25°, при концентрациях амида калия 0,01 и 0,02 $N$. Ориентировочные измерения выполнены при температуре 40° и концентрации катализатора, равной 0,011 $N$. Результаты опытов приводятся в табл. 4.*

Константа скорости реакции при концентрации амида калия, равной 0,01 $N$, выражается уравнением

$$k = 10^{7,0} e^{-14200/1,986T}.$$

Результаты этой работы показывают, что исследование реакций изотопного обмена водорода, протекающих при катализе амидом калия в жидком дейтерированном аммиаке, уже в настоящее время может быть поставлено на количественную ступень, если отсутствуют побочные химические реакции между органическим веществом и аммиаком или амидом калия.

## ВЫВОДЫ

1. Описана методика измерения скорости реакции изотопного обмена водорода в органическом веществе при катализе раствором амида калия в жидком дейтерированном аммиаке.

2. Измерена скорость реакций изотопного обмена водорода в бензоле при 0,25 и 40° и в нафталине при 10,5, 25 и 40° и определена энергия активации реакций.

3. Установлена зависимость скорости реакции изотопного обмена водорода в бензоле от концентрации амида калия в интервале концентраций от 0,01 до 0,43 $N$, что является первой попыткой количественного изучения щелочного катализа в жидком аммиаке.

Поступила
2.VIII.1952

* Неравноценность атомов водорода в молекуле нафталина не учитывается.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Г. П. Миклухин, Успехи химии, 17, 663, 1948; 18, 237, 1949.
2. А. И. Бродский, Изв. АН СССР, ОХН, № 1, 3, 1949; А. И. Бродский, И. Г. Хаскин, ДАН, 74, 299; 1950; А. И. Бродский, Л. В. Сулима, ДАН, 74, 513, 1950.
3. А. Н. Несмеянов, Д. Н. Курсанов, К. А. Печерская, З. Н. Парнес, Изв. АН СССР, ОХН, 592, 1949; А. Н. Несмеянов, Д. Н. Курсанов, Т. А. Смолина, З. Н. Парнес, Изв. АН СССР, ОХН, № 6, 598, 1949; Г. П. Миклухин, Журн. физ. химии, 25, 688, 1951.
4. А. И. Шатенштейн, Теории кислот и оснований, Химиздат, 1949.
5. R. Klar, Zs. phys. Chem., B. 26, 335, 1934.
6. C. K. Ingold, C. G. Raysin, C. L. Wilson, C. R. Bailay, B. Topley, Journ. Chem. Soc., 1936, 915; C. K. Ingold, C. C. Raysin, C. L. Wilson, Journ. Chem. Soc., 1936, 1637; A. P. Best, C. L. Wilson, Journ. Chem. Soc., 1938, 28; 1946, 239.
7. А. И. Шатенштейн, Н. М. Дыхно, Е. А. Израилевич, Л. Н. Васильева, М. Файвуш, ДАН, 79, 479, 1951.
8. К. Б. Яцимирский, Термохимия комплексных соединений, Изд-во АН СССР, 1951, стр. 40—42.
9. А. И. Шатенштейн, Журн. физ. химии, 15, 246, 1941.
10. А. И. Шатенштейн, Е. А. Израилевич, Журн. физ. химии, 13, 1791, 1939; 26, 377, 1952.
11. K. Fredenhagen, Zs. phys. Chem., 128, 1, 1927.
12. W. D. Walters, K. F Bonhöffer, Zs. Phys. Chem., 182, 265, 1938; Reitz Handbuch d. Katalyse, 1, 279, 1940.

# О ПОДВИЖНОСТИ ВОДОРОДА В ТОЛУОЛЕ

*Н. М. Дыхно и А. И. Шатенштейн**

А. И. Бродский, Л. Л. Червяцова и Г. П. Миклухин [1] установили, что водород в толуоле не обменивается на дейтерий тяжелой воды даже при длительном нагревании в присутствии серной кислоты или щелочи при высокой температуре (68 час. при 170°). Незначительный обмен (0,1—0,15 атома) наблюдался при нагревании толуола и мезитилена с раствором алкоголята в дейтерированном спирте в течение нескольких десятков часов при 150°.

В отличие от спиртового раствора в среде жидкого дейтерированного аммиака при катализе щелочью (амидом калия) уже при комнатной температуре все атомы водорода в толуоле, ксилоле и мезитилине обмениваются на дейтерий [2—4].

Применение раствора $KNH_2$ в жидком дейтерированном аммиаке открыло возможность экспериментального сравнения подвижности водорода метильной группы и ароматического кольца толуола методом изотопного обмена. Этому и посвящена данная работа.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Препараты толуола (т. кип. 111°; $n^{20}$ 1,4955), м-ксилола (т. кип. 139°) и мезитилена (т. кип. 163°) высушены кипячением над металлическим натрием. Толуол дополнительно перегнан над фосфорным ангидридом.

Методика проведения опытов по изотопному обмену подробно описана в предыдущей работе [4]. В данной работе опыты проведены с меньшей точностью. Для раздельного определения скорости обмена водорода в метильной группе и в ароматическом кольце параллельно определяли концентрацию дейтерия в воде от сожжения толуола и бензойной кислоты, полученной окислением толуола после опыта.

Для окисления толуола реакционную смесь, состоящую из 0,5 г толуола, 1,7 г мелко измельченного перманганата и 37 г воды, нагревали на кипящей водяной бане в течение 8 час. при энергичном перемешивании. Отфильтровывали и промывали осадок перекиси марганца, фильтрат подкисляли серной кислотой, экстрагировали из него эфиром бензойную кислоту и очищали ее возгонкой; т. кип. 121—122°. Выход 60—70%.

В табл. 1 и 2 приняты следующие обозначения: $t$ — температура (°C), при которой выполнен опыт; $T$ — продолжительность опыта (часы или минуты); $N$ — концентрация раствора амида калия (нормальность); $m_в$ и $m_р$ — число молей вещества и растворителя в реакционной смеси; $N_в$ и $N_р$ — число атомов водорода в молекулах толуола и аммиака; $c_в$ и $c'_в$ — концентрация дейтерия (ат. %) в воде от сожжения толуола и бензойной кислоты после опыта; $c^0_р$ и $c_р$ — концентрация дейтерия в аммиаке до и после опыта, причем $c_р = c^0_р - c_в \frac{m_в}{m_р} \frac{N_в}{N_р}$; $n = N_в c_в / c_р \alpha$ — число атомов водорода в толуоле, обменявшихся на дейтерий; $n'$ и $n''$ — значения величины $n$ для метильной группы и ароматического кольца толуола.

Табл. 1. иллюстрирует положение о том, что в толуоле, м-ксилоле и мезитилене могут быть обменены на дейтерий все атомы водорода. Это видно из того, что приведенная в последнем столбце величина $N_{выч}$

---

* Опыты выполнены при участии студентки-дипломницы С. Г. Бейлиной.

($N_{выч} = (\alpha n)_\infty / \alpha$) близка к числу атомов водорода в молекулах названных веществ, где коэффициент распределения дейтерия $\alpha = 0{,}9$ согласно [3,4].

Таблица 1

**Определение числа атомов водорода, обменивающихся на дейтерий**

| Вещество | $t$°C | $T$ (час.) | $KNH_2$ $N$ | $\frac{m_р}{m_в}$ | $c_р$ | $c_в$ | $(\alpha n)_\infty$ | $N_{выч}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Толуол ($C_7H_8$) . . . . . . . . . | к. т. | 147 | 0,05 | 30 | 4,2 | 3,5 | 7,0 | 7,7 |
| Тоулол ($C_7H_8$) . . . . . . . . . | к. т. | 436 | 0,04 | 16 | 4,1 | 3,2 | 7,2 | 8,0 |
| Тоулол ($C_7H_8$) . . . . . . . . . | 120 | 120 | 0,14 | 20 | 4,2 | 3,4 | 7,2 | 8,0 |
| м-Ксилол ($C_8H_{10}$) . . . . . . | к. т. | 146 | 0,05 | 33 | 4,2 | | 9,1 | 10,1 |
| м-Ксилол ($C_8H_{10}$) . . . . . . | 120 | 120 | 0,14 | 22 | 4,2 | 3,2 | 8,7 | 9,6 |
| м-Ксилол ($C_8H_{10}$) . . . . . . | 120 | 120 | 0,14 | 22 | 4,2 | 3,3 | 9,0 | 10,1 |
| Мезитилен ($C_9H_{12}$) . . . . . . | к. т. | 148 | 0,05 | 40 | 4,2 | 3,4 | 10,5 | 11,7 |

В табл. 2 приведены результаты кинетических опытов, выполненных с толуолом. Константы скорости вычислены по уравнению

$$k = \frac{2{,}3}{t} \lg \frac{n_\infty}{n_\infty - n_t}.$$

При расчете констант скорости обмена водорода в метильной группе и кольце $k'$ и $k''$ принимали $(\alpha n)'_\infty = 2{,}7$, а $(\alpha n)''_\infty = 4{,}4$. Величины $\alpha n'$ и $\alpha n''$, помещенные в табл. 2 в скобках, вычислены из $\alpha n$, определенного

Таблица 2

**Скорость изотопного обмена водорода в метильной группе и в кольце толуола (25°C)**

| $T$ | $KNH_2$ $N$ | $\frac{m_р}{m_в}$ | $c_р$ | $c_в$ | $c'_в$ | $\alpha n$ | $\alpha n'$ | $\alpha n''$ | $k'_{0,05}$ сек.$^{-1}$ | $k''_{0,05}$ сек.$^{-1}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 10 м. | 0,04 | 23 | 4,60 | 0,96 | 0,08 | 1,7 | 1,6 | 0,1 | $2 \cdot 10^{-3}$ | $5 \cdot 10^{-5}$ |
| 10 м. | 0,04 | 24 | 4,74 | 1,22 | 0,08 | 2,1 | 2,0 | 0,1 | $3 \cdot 10^{-3}$ | $4 \cdot 10^{-5}$ |
| 10 м. | 0,06 | 37 | 4,04 | 1,40 | 0,10 | 2,85 | 2,7 | 0,15 | — | $5 \cdot 10^{-5}$ |
| 20 м. | 0,04 | 26 | 4,74 | 1,45 | 0,16 | 2,5 | 2,3 | 0,2 | $2 \cdot 10^{-3}$ | $4 \cdot 10^{-5}$ |
| 21 м. | 0,06 | 63 | 4,04 | 1,53 | 0,24 | 3,1 | 2,7 | 0,4 | — | $5 \cdot 10^{-5}$ |
| 30 м. | 0,04 | 18 | 4,60 | 1,40 | 0,23 | 2,5 | 2,2 | 0,3 | $1 \cdot 10^{-3}$ | $5 \cdot 10^{-5}$ |
| 30 м. | 0,04 | 27 | 4,74 | 1,40 | 0,20 | 2,4 | 2,16 | 0,26 | $1 \cdot 10^{-3}$ | $4 \cdot 10^{-5}$ |
| 2 ч. | 0,04 | 21 | 4,10 | 1,57 | — | 3,2 | (2,7) | (0,5) | — | $2 \cdot 10^{-5}$ |
| 2 ч. | 0,06 | 35 | 4,04 | 2,02 | 1,06 | 4,2 | 2,6 | 1,6 | — | $5 \cdot 10^{-5}$ |
| 3 ч. | 0,04 | 36 | 4,10 | 1,88 | 0,84 | 3,8 | 2,5 | 1,3 | — | $4 \cdot 10^{-5}$ |
| 3 ч. | 0,05 | 30 | 4,20 | 2,10 | — | 4,2 | (2,7) | (1,5) | — | $4 \cdot 10^{-5}$ |
| 4 ч. | 0,06 | 55 | 4,04 | 2,60 | — | 5,2 | (2,7) | (2,5) | — | $5 \cdot 10^{-5}$ |
| 5 ч. | 0,03 | 30 | 3,78 | 1,76 | — | 3,86 | (2,7) | (1,16) | — | $3 \cdot 10^{-5}$ |
| 6 ч. | 0,04 | 49 | 4,10 | 2,80 | — | 5,5 | (2,7) | (2,8) | — | $6 \cdot 10^{-5}$ |
| 11 ч. | 0,06 | 45 | 4,04 | — | 2,44 | — | — | 3,7 | — | $4 \cdot 10^{-5}$ |
| 48 ч. | 0,04 | 51 | 4,10 | 3,08 | 2,66 | 6,2 | 2,2 | 4,0 | — | — |
| 436 ч. | 0,04 | 16 | 4,10 | 3,20 | 2,66 | 7,2 | 2,7 | 4,5 | — | — |

на опыте, и $\alpha n'_\infty = 2{,}7$. В последних двух столбцах табл. 2 дано $k'_{0,05}$ и $k''_{0,05}$, значения констант для концентрации $KNH_2 = 0{,}05N$. При пересчете констант принимали, что константа скорости прямо пропорциональна концентрации амида калия [4].

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

При концентрации амида калия, равной $0{,}05N$, и температуре 25°C константа скорости реакции изотопного обмена водорода в метильной группе толуола — величина порядка $2 \cdot 10^{-3}$ сек.$^{-1}$, тогда как средняя

константа скорости * обмена водорода в ароматическом кольце толуола — величина, примерно в 50 раз меньшая ($k'' \approx 4 \cdot 10^{-5}$ сек.$^{-1}$).

При той же концентрации амида калия константа скорости обмена водорода в бензоле равна $k = 1{,}5 \cdot 10^{-4}$ сек$^{-1}$ [4]. Следовательно, введение метильной группы в бензол замедляет скорость обмена водорода в кольце в среднем в четыре раза.

Наши результаты подтверждают правильность предположения А. И. Бродского, Л. Л. Червяцовой и Г. П. Миклухина [1] о том, что в толуоле в первую очередь обмениваются атомы водорода метильной группы. Повышенная подвижность водорода метильной группы толуола может быть объяснена такого типа взаимным влиянием атомов, который в органической химии получил название эффекта $\sigma,\pi$-сопряжения [5]. Этот эффект проявляется, в частности, в том, что электронная плотность понижена в C — H-связях, углерод которых соединен с бензольным кольцом; при этом у орто- и пара-атомов углерода кольца электронная плотность повышена по сравнению с незамещенным бензолом.

Если принять, что в щелочной среде первый акт обменной реакции состоит в присоединении к основанию протона из органической молекулы, то понятно, что повышение электронной плотности должно затруднять отщепление протона, а понижение электронной плотности будет ему благоприятствовать. Обратную картину мы должны наблюдать при проведении обменной реакции с кислым растворителем, где реакция, повидимому, начинается с присоединения дейтерона растворителя к молекуле органического вещества.

Действительно, А. И. Шатенштейн и Я. М. Варшавский [6] установили, что при действии жидкого бромистого дейтерия водород в толуоле обменивается значительно скорее, чем в бензоле, причем обмениваются атомы водорода в ароматическом кольце толуола, а в метильной группе обмен водорода не происходит.

Эти опыты подтверждают правильность взгляда на обменные реакции изотопов водорода (протекающие в растворах) как на протолитические реакции, а также свидетельствуют о том, что параллельные опыты в щелочном и кислом дейтерированном растворителе позволяют получить представление о распределении электронной плотности в молекуле органического вещества.

## ВЫВОДЫ

1. Измерена скорость реакции изотопного обмена водорода в метильной группе и в ароматическом кольце толуола при действии раствора амида калия в дейтерированном аммиаке.

2. Найдено, что водород в метильной группе обменивается на дейтерий примерно в 50 раз скорее водорода в ароматическом кольце толуола.

Водород в ароматическом кольце толуола обменивается в среднем примерно в 4 раза медленнее, чем водород в незамещенном бензоле.

Поступила
12.VIII.1952

## ЛИТЕРАТУРА

1. А. И. Бродский, Л. Л. Червяцова, Г. П. Миклухин, Журн. физ. химии, **24**, 968, 1950.
2. А. И. Шатенштейн, ДАН, **70**, 1029, 1950; Журн. физ. химии, 25, 1206, 1951.
3. А. И. Шатенштейн, Н. М. Дыхно, Е. А. Израилевич, Л. Н. Васильева, М. Файвуш, ДАН, 79, 479, 1951.
4. А. И. Шатенштейн, Е. А. Израилевич, Журн. физ. химии, 28, 3, 1954.
5. А. Н. Несмеянов, Ученые записки МГУ, вып. 132, 5, 1950.
6. А. И. Шатенштейн, Я. М. Варшавский, ДАН, 85, 157, 1952.

---

* Следует ожидать, что скорость обмена разных атомов водорода в кольце толуола неодинакова. Точность опытов недостаточна, чтобы выявить эти различия, и мы приводим значение средней константы скорости, вычисленной без учета неравноценности атомов водорода в кольце.

# О ПОДВИЖНОСТИ ВОДОРОДА В ТЕТРАЛИНЕ

*Н. М. Дыхно и А. И. Шатенштейн**

При действии раствора амида калия в жидком дейтерированном аммиаке водород метильной группы толуола обменивается на дейтерий со скоростью, примерно в 50 раз большей, чем средняя скорость обмена водорода ароматического кольца толуола, тогда как средняя скорость изотопного обмена водорода кольца в четыре раза меньше скорости обмена водорода в незамещенном бензоле [1, 2].

При действии на толуол жидкого бромистого дейтерия [3] реакция изотопного обмена водорода ограничивается ароматическим кольцом и идет со значительно большей скоростью, чем обмен водорода в бензоле. Эти наблюдения находят себе естественное объяснение, если иметь в виду взаимное влияние атомов в молекуле толуола, проявляющееся в эффекте, называемом эффектом $\sigma,\pi$-сопряжения [4].

В молекуле тетралина, так же как и в молекуле толуола, имеются алифатические C — H-связи, атом углерода которых присоединен к ароматическому кольцу (в $\alpha$-положениях). Поэтому следует ожидать, что при катализе амидом калия в жидком дейтерированном аммиаке в первую очередь будут обмениваться на дейтерий четыре атома водорода $\alpha$-метиленовых групп гидрированного кольца тетралина и что скорость обмена водорода в ароматическом кольце тетралина будет меньше скорости обмена водорода в нафталине.

При действии жидкого бромистого дейтерия надо ожидать большей скорости обмена водорода в ароматическом кольце тетралина по сравнению с гидрированным кольцом.

Наша работа посвящена измерению скорости изотопного обмена водорода тетралина в жидком дейтерированном аммиаке при катализе амидом калия.

Опыты с декалином и циклогексаном были поставлены для того, чтобы проверить, может ли в указанных условиях обмениваться водород в молекулах нацело гидрированных циклических углеводородов и, следовательно, лишенных $\pi$-электронов.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Циклогексан очищали встряхиванием со смесью серной и азотной кислот при температуре 0—5°C. После отделения кислот препарат промывали раствором соды, сушили над хлористым кальцием и перегоняли.

Декалин очищен серной кислотой и встряхиванием со ртутью; после осушки хлористым кальцием перегнан над металлическим натрием. Декалин плохо растворим в жидком аммиаке. Поэтому реакционную смесь перемешивали при помощи механической мешалки. Раствор амида калия в жидком аммиаке не окрашивается при растворении циклогексана и декалина.

Тетралин перегнан в вакууме (температура кипения 110° при 40 мм) и имел показатель преломления $n_D^{17} = 1{,}545$. С этим препаратом выполнена подавляющая часть измерений.

Тетралин ограниченно растворим в жидком аммиаке (1 моль вещества растворяется в ~70 молях аммиака). В присутствии даже небольшого количества амида калия получается красный раствор, цвет которого через некоторое время переходит в зеленый**. Тетралин легко окисляется кислородом воздуха. Поэтому мы предположили,

* Опыты выполнены при участии студенток-дипломниц М. Г. Файвуш и Л. И. Петуховой.

** Вустер и Риан [5] приписывали окраску образованию соли.

го окраска вызвана загрязнениями, которые не полностью удаляются при перегонке. етралин был дополнительно очищен. Для этого его просульфировали, натриевую оль сульфокислоты перекристаллизовали из воды и разложили серной кислотой. ульфогруппу элиминировали, обрабатывая сульфокислоту перегретым паром. Полуенный препарат тетралина высушили хлористым кальцием и фосфорным ангидридом перегнали в вакууме (т. кип. 38° при 1 мм; $n_D^{17} = 1{,}546$).

Раствор очищенного таким способом тетралина при добавлении того же количетва амида калия, как и в предыдущих опытах, окрашивался в светложелтый цвет, рисущий раствору амида калия в жидком аммиаке. Только при повышении концентрации амида в несколько раз появлялось красное окрашивание. Кинетические опыты, оставленные с очищенным препаратом, показали, что наличие загрязнения, вызыающего окраску, практически не сказывается на результате.

После опыта тетралин обрабатывали безводной сернокислой медью и перегоняли вакууме. Константы тетралина заметно не изменялись.

Для раздельного определения скорости обмена водорода в ароматическом и в гидрированном кольце дейтерированный тетралин окисляли марганцовокислым калием щелочной среде. Окисление проводили следующим образом.

К 2 г тетралина добавляли 300 мл воды и 50 см³ 11% KOH. Смесь нагреали до кипения и при сильном перемешивании мешалкой порциями по 2,5 г носили 15 г мелкоизмельченного $KMnO_4$. Окисление длилось 8—10 час. Горяий раствор фильтровали, осадок двуокиси марганца промывали горячей водой, фильтрат подкисляли, выпаривали досуха и из остатка экстрагировали эфиром смесь фталевой и фталоновой кислот. После испарения эфира смесь кислот нагревали в вакууме при 180° в течение 40—60 мин. При этом кислоты превращались во фталевый ангидрид, который извлекали из реакционной смеси возгонкой в вакууме. После повторной возгонки получали 0,3~0,4 г фталевого ангидрида с т. пл. 129—130°.

Специальным опытом мы убедились в том, что в условиях окисления не происходит обмена между водородом ароматического кольца тетралина и среды. Для этого окисление обычного тетралина провели в воде, обогащенной дейтерием. Фталевый ангидрид дейтерия не содержал.

В нашей работе приняты те же обозначения, что и в предыдущей статье [1].

Величины $c_в$, $n$ и $k$, отмеченные одним штрихом, относятся к гидрированному кольцу, а отмеченные двумя штрихами — к ароматическому кольцу.

## РЕЗУЛЬТАТЫ ИЗМЕРЕНИЙ

В табл. 1 приведены опыты с циклогексаном и декалином.

Таблица 1

**Опыты с циклогексаном и декалином**

| Вещество | $t$°C | $T$ (часы) | $KNH_2$ $N$ | $\frac{m_р}{m_в}$ | $c_р$ | $c_в$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Циклогексан . . . . . | 120 | 142 | 0,55 | 55 | 3,2 | 0,04 |
| Декалин . . . . . . . | к. т. | 168 | 0,035 | 160 | 3,3 | 0,05 |
| Декалин . . . . . . . | к. т. | 168 | 0,035 | 115 | 3,3 | 0,04 |

В указанных условиях водород циклогексана и декалина практически не обменивается на дейтерий.

Как видно из данных табл. 2, первые четыре атома водорода в молекуле тетралина обмениваются очень быстро — в течение часа при 20° и при концентрации амида калия, равной 0,03~0,05 $N$.

Эти четыре атома водорода принадлежат гидрированному кольцу, как показывает сопоставление концентраций дейтерия $c_в$ в воде от сожжения тетралина и $c''_в$ — в воде от сожжения фталевого ангидрида (табл. 3). Опыты по обмену проведены при температуре около 20° С и концентрации $KNH_2$, равной 0,03 $N$.

Каково предельное число атомов водорода в молекуле тетралина, которое удается обменять на дейтерий? Ответ на этот вопрос дает табл. 4.

Таблица 2

**Скорость обмена водорода в гидрированном кольце тетралина, 20°**

| $KNH_2$ N | t (мин.) | $\frac{m_p}{m_в}$ | $c_p$ | $c_в$ | $\alpha n$ | k сек.$^{-1}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 0,025 | 10 | 95 | 2,70 | 0,24 | 1,1 | $6\cdot10^{-4}$ |
| 0,025 | 20 | 95 | 2,70 | 0,36 | 1,6 | $5\cdot10^{-4}$ |
| 0,025 | 20 | 95 | 2,70 | 0,38 | 1,7 | $5\cdot10^{-4}$ |
| 0,025 | 20 | 95 | 2,70 | 0,28 | 1,3 | $4\cdot10^{-4}$ |
| 0,025 | 30 | 115 | 2,70 | 0,40 | 1,8 | $4\cdot10^{-4}$ |
| 0,025 | 30 | 125 | 2,70 | 0,40 | 1,8 | $4\cdot10^{-4}$ |
| 0,025* | 45 | 80 | 3,30 | 0,78 | 2,9 | $6\cdot10^{-4}$ |
| 0,048 | 20 | 114 | 4,74 | 0,86 | 2,2 | $8\cdot10^{-4}$ |
| 0,025** | 60 | 80 | 3,20 | 0,90 | 3,4 | |
| 0,025* | 60 | 105 | 3,30 | 0,98 | 3,6 | |
| 0,035 | 50 | 95 | 3,30 | 1,96 | 3,5 | |
| 0,035 | 60 | 95 | 3,30 | 1,06 | 3,9 | |
| 0,035 | 60 | 100 | 3,30 | 0,96 | 3,5 | |
| 0,042 | 60 | 86 | 3,45 | 1,06 | 3,7 | |
| 0,042 | 60 | 98 | 3,45 | 0,96 | 3,4 | |
| 0,050 | 60 | 85 | 3,38 | 1,01 | 3,6 | |
| 0,048*** | 60 | 119 | 4,74 | 1,50 | 3,8 | |

* Раствор амида получен разбавлением раствора 0,035 *N*.
** Раствор амида получен разбавлением раствора 0,042 *N*.
*** Температура 25°С.

Таблица 3

**Опыт по окислению тетралина**

| $KNH_2$ N | T (часы) | $\frac{m_p}{m_в}$ | $c_p$ | $c_в$ | $c''_в$ | $\alpha n$ | $\alpha n''$ ром | $\alpha n'$ гидр |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 0,03 | 1 | 66 | 3,40 | 1,16 | 0,30 | 4,2 | 0,4 | 3,9 |
| 0,03 | 1 | 70 | 3,40 | 1,00 | 0,20 | 3,6 | 0,2 | 3,4 |
| 0,03 | 1 | 67 | 3,40 | 1,00 | 0,20 | 3,6 | 0,2 | 3,4 |
| 0,03 | 50 | 70 | 3,40 | 1,70 | 1,60 | 6,3 | 2,0 | 4,3 |
| 0,03 | 53 | 80 | 3,78 | 2,07 | 2,56 | 6,7 | 2,8 | 3,9 |
| 0,03 | 233 | 70 | 3,40 | 1,98 | 2,56 | 7,3 | 3,2 | 4,1 |

Таблица 4

**Изотопный обмен водорода в тетралине**

| t°C | $KNH_2$ N | T (часы) | $\frac{m_p}{m_в}$ | $c_p$ | $c_в$ | $\alpha n$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 50 | 0,06 | 1 | 125 | 5,40 | 2,52 | 5,7 |
| 50 | 0,5 | 1 | 90 | 3,52 | 2,18 | 7,5 |
| 50 | 0,5 | 6 | 110 | 3,52 | 2,20 | 7,6 |
| 50 | 0,5 | 12 | 85 | 3,52 | 2,12 | 7,4 |
| 50 | 0,5 | 21 | 100 | 3,52 | 2,18 | 7,5 |
| 50 | 0,5 | 43 | 86 | 3,52 | 2,18 | 7,5 |
| 50 | 0,04 | 47 | 89 | 3,45 | 2,06 | 7,4 |
| 100 | 0,58 | 250 | 52 | 3,78 | 2,32 | 7,7 |
| 120 | 0,55 | 100 | 48 | 3,43 | 2,10 | 7,4 |

Итак, даже при очень продолжительном нагревании тетралина с сравнительно концентрированным раствором амида калия ($0,5N$ $KNH_2$) не удалось обменять на дейтерий все атомы водорода. Среднее значение $\alpha n_\infty = 7,5$. Если принять, что обмениваются восемь атомов водорода, то найдем, что коэффициент распределения $\alpha = 7,5 : 8 = 0,94$. Ранее [2], более точными опытами для ароматической С — Н-связи при комнатной температуре было получено $\alpha = 0,91 \pm 0,02$.

В первом приближении примем, что для С — Н-связи в гидрированном кольце $\alpha' = 0,9$. Тогда для гидрированного кольца $\alpha n'_\infty = 0,9 \cdot 4 = 3,6$. По уравнению реакции первого порядка вычисляем $k'$ — константу скорости изотопного обмена атомов водорода в $\alpha$-метиленовых группах гидрированного кольца (табл. 1). Среднее значение $k'_{0,025} \approx 5 \cdot 10^{-4}$ сек.$^{-1}$ или, считая константу скорости пропорциональной концентрации амида, находим, что $k'_{0,05} \approx 1 \cdot 10^{-3}$ сек$^{-1}$. Эта величина близка к константе скорости обмена водорода в нафталине $k_{0,05} = 8 \cdot 10^{-4}$ сек$^{-1}$ (см. [2]).

Так как скорость водорода в ароматическом кольце мала по сравнению со скоростью обмена четырех атомов водорода гидрированного кольца, определяем $\alpha n''$ для ароматического кольца по разности $\alpha(n - n'_\infty) = \alpha n''$. Принимая $\alpha n''_\infty = 0,9 \cdot 4 = 3,6$, вычисляем $k''$ — константу скорости обмена атомов водорода в ароматическом кольце (табл. 5).

Таблица 5

**Скорость обмена водорода в ароматическом кольце тетралина**

| $t$°C | $KNH_2$ $N$ | $m$ (часы) | $\frac{m_p}{m_в}$ | $c_p$ | $c_в$ | $\alpha n$ | $\alpha n''_{выч}$ | $k''$ сек$^{-1}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 20 | 0,05 | 6 | 110 | 3,38 | 1,16 | 4,2 | 0,6 | $0,8 \cdot 10^{-5}$ |
| 20 | 0,05 | 9 | 114 | 4,74 | 1,98 | 5,1 | 1,5 | $1,6 \cdot 10^{-5}$ |
| 20 | 0,05 | 9,5 | 107 | 4,74 | 1,94 | 5,0 | 1,4 | $1,4 \cdot 10^{-5}$ |
| ~20 | 0,05 | 16 | 80 | 3,38 | 1,26 | 4,6 | 1,0 | $0,5 \cdot 10^{-5}$ |
| ~20 | 0,05 | 24 | 115 | 3,33 | 1,49 | 5,4 | 1,8 | $0,8 \cdot 10^{-5}$ |
| ~20 | 0,035 | 27 | 100 | 3,30 | 1,72 | 6,3 | 2,7 | $2,0 \cdot 10^{-5}$* |
| ~20 | 0,035 | 27 | 100 | 3,30 | 1,66 | 6,2 | 2,6 | $1,7 \cdot 10^{-5}$* |
| 25 | 0,05 | 5 | 83 | 4,74 | 1,90 | 4,9 | 1,3 | $2,5 \cdot 10^{-5}$ |
| 25 | 0,5 | 0,5 | 110 | 3,58 | 1,28 | 4,4 | 0,8 | $1,4 \cdot 10^{-4}$ |
| 25 | 0,5 | 3 | 110 | 3,58 | 1,76 | 6,0 | 2,4 | $1,0 \cdot 10^{-4}$ |
| 25 | 0,5 | 5 | 95 | 3,58 | 1,88 | 6,4 | 2,8 | $0,8 \cdot 10^{-4}$ |
| 25 | 0,5 | 6 | 100 | 3,58 | 1,96 | 6,7 | 3,1 | $0,9 \cdot 10^{-4}$ |

* Константа пересчитана на концентрацию амида, равную $0,05$ $N$.

При температуре ~20° С и при концентрации амида калия, равной $0,05$ $N$, среднее значение константы скорости $k''_{0,05} \approx 1 \cdot 10^{-5}$ сек$^{-1}$.

При температуре 25° С и при концентрации амида калия $0,5$ $N$ среднее значение $k''_{0,05} \approx 1 \cdot 10^{-4}$ сек$^{-1}$.

Сопоставим ориентировочные значения констант скорости обмена атомов водорода в $\alpha$-метиленовых группах гидрированного кольца и атомов водорода в ароматическом кольце тетралина и в незамещенном нафталине.

Для сравнения приведем также константы скорости обмена водорода в метильной группе и в ароматическом кольце толуола и незамещенном бензоле. Все константы скорости пересчитаны на концентрацию амида калия, равную $0,05$ $N$.

| | Ароматическое кольцо | $CH_3$ или $CH_2$ группа |
|---|---|---|
| Нафталин [2] (20°) . . . . . . . . | $8 \cdot 10^{-4}$ | — |
| Тетралин (20°) . . . . . . . . . . | $\sim 1 \cdot 10^{-5}$ | $\sim 1 \cdot 10^{-3}$ |
| Бензол [2] (25°) . . . . . . . . . | $1,5 \cdot 10^{-4}$ | — |
| Толуол [1] (25°) . . . . . . . . . | $\sim 4 \cdot 10^{-5}$ | $\sim 2 \cdot 10^{-3}$ |

Константа скорости обмена атомов водорода в α-метиленовых группах гидрированного кольца тетралина примерно в 100 раз больше константы скорости обмена атомов водорода в ароматическом кольце этого углеводорода.

Если водород в ароматическом кольце толуола обменивается на дейтерий со скоростью, примерно в четыре раза меньшей, чем водород в бензоле, то константа скорости изотопного обмена водорода в ароматическом кольце тетралина в несколько десятков раз меньше скорости обмена водорода в нафталине. Повидимому, такое сильное торможение обмена является следствием того, что с ароматическим кольцом тетралина находятся в сопряжении связи двух α-метиленовых групп; иначе говоря, электронная плотность сильнее повышена у атомов углерода ароматического кольца, чем это имеет место в случае толуола.

Опыты подтвердили высказанные в начале статьи предположения относительно характера подвижности неравноценных атомов водорода в молекуле тетралина. Картина распределения электронной плотности в молекуле тетралина подтверждается и опытами по изотопному обмену, выполненными в среде жидкого бромистого дейтерия [3].

В этом случае обмен облегчен тогда, когда имеются условия, благоприятствующие присоединению дейтерона растворителя к молекуле органического вещества. Присоединению дейтерона благоприятствует повышение электронной плотности, поэтому сравнительно легко обменивается на дейтерий водород ароматического кольца тетралина. Изотопный обмен атомов водорода гидрированного кольца в цитированной работе не был отмечен.

## ВЫВОДЫ

1. Для оценки относительной подвижности атомов водорода в молекуле тетралина использован метод изотопного обмена водорода в среде жидкого дейтерированного аммиака при катализе раствором амида калия.

2. В молекуле тетралина имеются три сорта атомов водорода, обладающих различной подвижностью.

3. Наиболее подвижными являются четыре атома водорода гидрированного кольца, как предполагается — атомы водорода α-метиленовых групп.

Примерно в 70—100 раз меньше скорость изотопного обмена водорода в ароматическом кольце тетралина. Она (ориентировочно) в 50—80 раз меньше скорости обмена водорода в нафталине.

Наконец, последние четыре атома водорода гидрированного кольца (атомы водорода β-метиленовых групп), подобно атомам водорода декалина, не удалось обменять на дейтерий.

Поступила
2.VIII.1952

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. М. Дыхно, А. И. Шатенштейн, Журн. физ. химии, 28, 11, 1954.
2. А. И. Шатенштейн, Е. А. Израилевич, Журн. физ. химии, 28, 3, 195
3. А. И. Шатенштейн, Я. М. Варшавский, ДАН, 85, 157, 1952.
4. А. Н. Несмеянов, Уч. зап. МГУ, вып. 132, 5, 1950.
5. C. B. Wooster, J. T. Ryan, Journ. Amer. Chem. Soc., 54, 2419, 1932.

# ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЛЕНОК КОНДЕНСИРОВАННЫХ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ НА ВОДНЫХ РАСТВОРАХ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЛЕЙ

*М. А. Герович и О. Г. Ольман*

В предыдущей работе одного из нас [1] методом измерения контактных потенциалов было исследовано распространение на поверхности водных растворов неорганических солей некоторых ароматических углеводородов, как, например, фенантрена, антрацена, бензантрацена и др., и при этом было показано, что все исследованные углеводороды образуют полимолекулярные пленки, положительно заряжающие поверхность раствора, на который они наносятся. Было также показано, что с ростом концентрации соли и валентности катиона поверхностный потенциал пленок исследованных ароматических углеводородов заметно увеличивается. Так, например, для фенантрена потенциал возрастает более чем на 100 mV при переходе от $3N$ KCl к $4N$ $CaCl_2$; для антрацена значения поверхностного потенциала на чистой воде, $3N$ KCl и $2N$ $CdJ_2$, соответственно равны: +85, +114 и +185 mV.

На основании наблюденной зависимости величины поверхностного потенциала от концентрации раствора и валентности катиона соли, было высказано предположение о том, что распространение неполярного соединения на водной поверхности с образованием тонких пленок и возникновение при этом положительного скачка потенциала обусловлены адсорбцией катиона из раствора и поляризацией молекул неполярного соединения.

При исследовании пленок тетрацена — линейного изомера бензантрацена — было обнаружено аномальное их поведение, заключающееся в том, что толщина их была близка толщине мономолекулярных пленок, а значение поверхностного потенциала почти в три раза превышало значение, характерное для неполярных соединений. В результате специального выяснения этого вопроса [2] было установлено, что аномальное поведение тетрацена вызвано фотохимическим окислением раствора тетрацена с образованием перекисного соединения, обладающего полярными свойствами. В условиях опыта, исключающих окисление, тетрацен обнаруживал свойства, характерные для других исследованных неполярных соединений.

В настоящей работе исследование электрических свойств пленок неполярных соединений было распространено на другие соединения того же класса, отличающиеся своим строением,— флюорен, хризен и дигидрофенантрен.

Кроме того, были сняты электрокапиллярные кривые спиртовых растворов этих и некоторых других углеводородов с целью изучения поведения последних на границе с ртутью. Мы полагали при этом, что результаты этих измерений могут представить интерес для решения вопроса о механизме образования полислоев на водных поверхностях.

## МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЙ

Измерение контактных потенциалов производилось при помощи радиоактивного зонда по методу Гюйо и Фрумкина в стеклянном приборе, изображенном на рис. 1. Он состоит из воронки с шлифованными краями, соединенной при помощи шлифа с одной стороны с резервуаром для подачи раствора, а с другой — с каломельным электродом, соединенным через потенциометр с землей. Измерение производилось следующим образом: после наполнения воронки раствором и очистки поверхности на расстоянии 2—3 мм над ней устанавливался радиоактивный зонд, соединенный с одним из бинантов бинантного электрометра, и измерялся потенциал чистой поверхности. Затем при постепенном нанесении на поверхность бензольного раствора исследуемого вещества определялось значение потенциала, которое при определенной поверхностной концентрации наносимого вещества достигало постоянной величины. Разность между значениями потенциала, определенными до и после нанесения вещества, дает величину поверхностного потенциала пленки.

## РЕЗУЛЬТАТЫ ИЗМЕРЕНИЙ

Ниже приводятся результаты измерений для каждого из исследованных углеводородов.

Флюорен (структурная формула) отличается от антрацена, исследованного ранее, наличием пятичленного кольца в центре молекулы. При нанесении бензольного раствора флюорена на поверхность растворов неорганических солей в соответствии с результатами, полученными ранее для

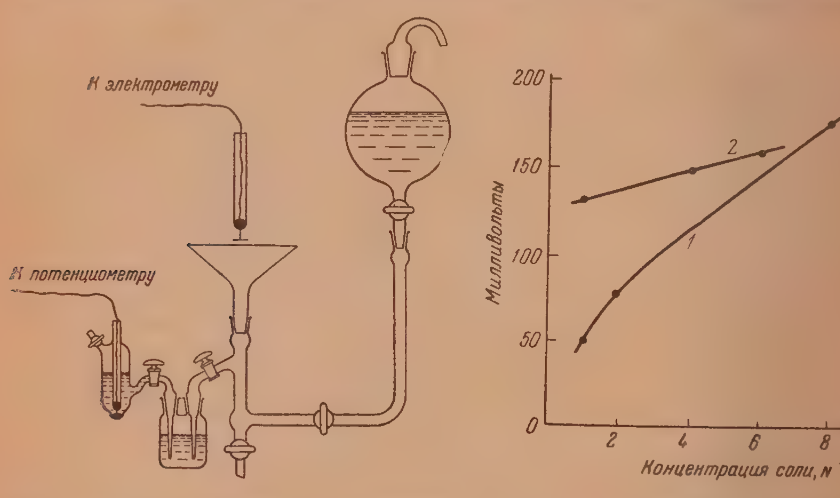



Рис. 1. Схема прибора для измерения поверхностного потенциала пленок

Рис. 2. Зависимость поверхностного потенциала от концентрации раствора $CaCl_2$. *1* — для пленки флюорена; *2* — для пленки хризена

других подобного типа соединений, возникал положительный скачок потенциала, достигавший постоянства при определенном количестве нанесенного вещества. Так, например, предельный потенциал пленки флюорена на 8 *N* растворе хлористого кальция достигал +180 mV.

Таблица 1

| Раствор-подкладка | Поверхностный потенциал в mV | Толщина в Å |
|---|---|---|
| Вода | 0 | — |
| 2*N* KCl | + 45 | — |
| 3*N* KCl | + 78 | 410 |
| 1*N* $CaCl_2$ | + 49 | — |
| 2*N* $CaCl_2$ | + 77 | 400 |
| 8*N* $CaCl_2$ | +180 | 330 |

Как показывают результаты измерений, приведенные в табл. 1, величина предельного значения поверхностного потенциала обнаруживает заметный рост с увеличением концентрации соли в растворе-подкладке.

Кривая, характеризующая зависимость величины потенциала пленки флюорена от концентрации раствора хлористого кальция, представлена на рис. 2 (кривая *1*). Зависимость поверхностного потенциала от количества нанесенного на поверхность флюорена (или от площади на одну молекулу) для трех концентраций раствора хлористого кальция, в виде кривых *1* — *3*, дана на рис.

Сопоставление величин поверхностного потенциала пленки флюорена на 2*N* растворах солей хлоридов калия и кальция, которые соответственно равны +45 и +77 mV, показывает заметное увеличение положительного заряжения поверхности с ростом валентности катиона соли в растворе-подкладке.

На поверхности чистой воды флюорен, очевидно, не образует полимолекулярных пленок, о чем свидетельствует отсутствие изменения потенциала поверхности чистой воды при нанесении флюорена. В этом отношении флюорен сходен с фенантреном.

Обращает на себя внимание тот факт, что флюорен, по сравнению с другими исследованными углеводородами, образует на поверхности растворов более толстые пленки.

Хризен [структурная формула], аналогично ранее исследованным углеводородам с четырьмя бензольными кольцами, образует полимолекулярные пленки, положительно заряжающие поверхность, как на растворах неорганических солей, так и на поверхности чистой воды. Как видно из данных табл. 2 и кривой 2 на рис. 2, зависимость величины поверхностного потенциала от концентрации раствора соли, а также валентности катиона, для пленок хризена выражена значительно слабее, чем для флюорена.

Таблица 2

| Раствор-подкладка | Поверхностный потенциал в mV | Толщина пленки в Å |
|---|---|---|
| Вода | +123 | 220 |
| 1$N$ KCl | +130 | 200 |
| 0,2$N$ $BaCl_2$ | +140 | — |
| 2$N$ $BaCl_2$ | +152 | 145 |
| 2$N$ $CaCl_2$ | +144 | 145 |
| 6$N$ $CaCl_2$ | +156 | 135 |
| 0,1$N$ $Th(NO_3)_4$ | +168 | — |

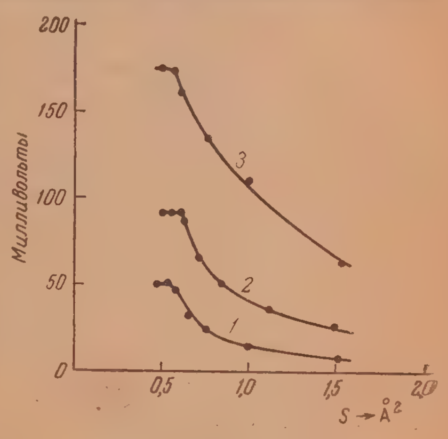


Рис 3. Зависимость поверхностного потенциала от площади на молекулу для пленок флюорена. 1 — на 1$N$ $CaCl_2$; 2 — на 2$N$ $CaCl_2$; 3 — на 8$N$ $CaCl_2$

Аналогичное уменьшение влияния концентрации раствора соли на потенциал пленки имело место при переходе от пленок фенантрена к пленкам антрацена. Из сопоставления данных видно, что зависимость потенциала от концентрации раствора-подкладки выражена сильнее для веществ, не образующих полимолекулярных пленок на поверхности чистой воды.

Дигидропирантрен [структурная формула: $H_2$, $H_2$] является весьма сложной молекулой, состоящей из восьми бензольных колец, и обладает резко выраженной биологической активностью.

Как следует из данных, приведенных в табл. 3, поверхностный потенциал, возникающий при нанесении дигидропирантрена, имеет более высокое положительное значение по сравнению с потенциалом пленок других исследованных углеводородов. Кроме того, величина потенциала пленок дигидропирантрена обнаруживает заметную зависимость от кислотности раствора-подкладки, характерную для полярных соединений. Это последнее обстоятельство дает основание предположить, что мы имели дело с

частично окисленным соединением, либо окисление происходило в процессе растворения аналогично тому, как это было показано в работе одного из нас [2] для случая тетрацена. Резкое снижение поверхностного потенциала (до +190 mV), при переходе к 0,01 $N$ KOH, подтверждает такое предположение.

Таблица 3

| Раствор-подкладки | Поверхностный потенциал в mV | Толщина пленки в Å |
|---|---|---|
| Вода . . . | +320 | 130 |
| 0,01$N$ $H_2SO_4$ | +450 | 130 |
| 2$N$ KCl . . | +335 | 100 |

Таблица 4

| Раствор-подкладка | Поверхностный потенциал в mV |
|---|---|
| Вода . . . . . | —13 |
| 0,01$N$ $H_2SO_4$ . | — 2 |
| 1,0$N$ KCl . . . | + 3 |
| 3$N$ $CdBr_2$ . . . | —22 |

Таким образом все исследованные нами ароматические углеводороды образуют на поверхности растворов неорганических солей полимолекулярные пленки, положительно заряжающие поверхность, на которую они наносятся.

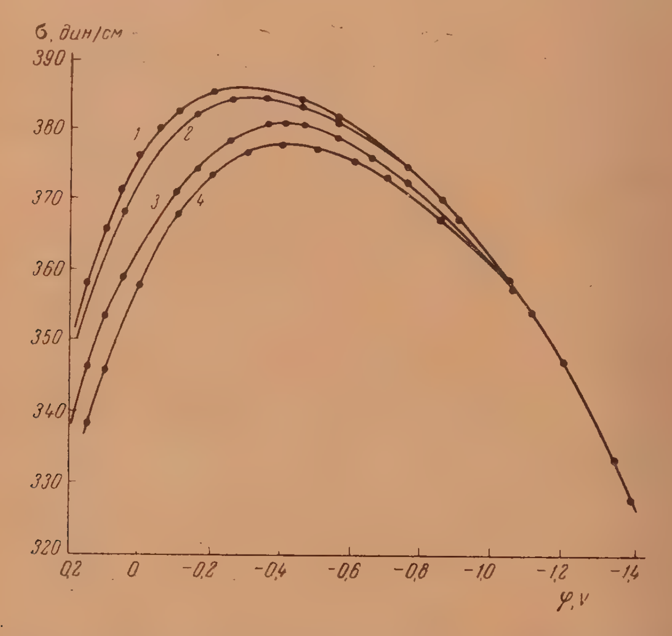



Рис. 4. Кривые $\sigma = f(\varphi)$. *1* — для раствора этилового спирта + 0,15 моль/л нитрата аммония; *2* — то же + флюорен 0,0001 моль/л; то же + хризен 0,00015 $M$/л; *4* — то же + антрацен 0,027 моль/л

Для выявления роли ароматической структуры в возникновении положительного скачка потенциала при образовании полимолекулярных пленок ароматических углеводородов было предпринято изучение электрических свойств пленок триаконтана — углеводорода жирного ряда, образующихся при нанесении его на поверхности растворов неорганических солей.

Полученный электролизом спиртового раствора пальмитиновокислого калия (синтез Кольбе) индивидуальный парафин — триаконтан ($C_{30}H_{62}$) — был подвергнут последующей перекристаллизации и перегонке в вакууме. Температура плавления полученного продукта была 65,5°C.

Измерение поверхностного потенциала при нанесении бензольного раствора триаконтана на поверхность чистой воды и растворы некоторых неорганических солей, как видно из данных, приведенных в табл. 4, не обнаружило сколько-нибудь значительного положительного заряжения поверхности. Наоборот, как видно из приведенных данных, почти во всех случаях наблюдалось возникновение небольшого отрицательного скачка потенциала.

Наконец, были сняты электрокапиллярные кривые растворов флюорена, антрацена и хризена *. Растворы этих веществ готовились в абсолютном этиловом спирте с добавлением для электропроводности нитрата аммония. Растворимость этих соединений в спирте весьма мала и падает в ряду бензол > нафталин > флюорен > антрацен > хризен, вследствие чего концентрации растворов были малы и находились в интервале $1 \cdot 10^{-4}$—$7 \cdot 10^{-2}$ моль/л.

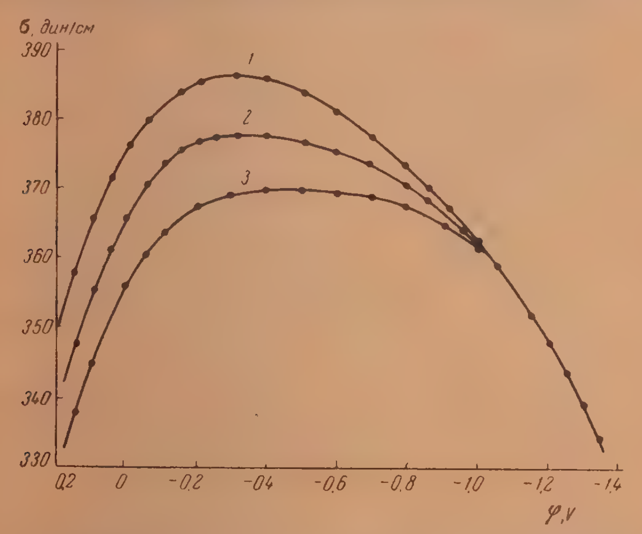



Рис. 5. Кривые $\sigma = f(\varphi)$. *1* — для раствора этиловый спирт + + 0,15 моль/л нитрата аммония; *2* — то же + бензол 2 моль/л; *3* — то же + флюорен 0,067 моль/л

Электродом сравнения в этом случае был каломельный электрод в спиртовом растворе, насыщенном хлористым натрием и азотнокислым аммонием.

Результаты этих измерений представлены на рис. 4 и 5 в виде кривых, характеризующих зависимость поверхностного натяжения ртути на границе с раствором, содержащим исследуемые соединения, от величины поляризации поверхности ртути. Из сравнения кривых *2*, *3* и *4* (рис. 4), снятых для флюорена, хризена и антрацена (соответственно), с кривой *1* — для растворителя (этиловый спирт + нитрат аммония) видно, что все исследованные ароматические углеводороды адсорбируются на поверхности ртути, заметно понижая поверхностное натяжение на этой границе. При этом положение максимума электрокапиллярной кривой сдвигается в сторону отрицательных значений потенциала, что свидетельствует о том, что исследованные соединения преимущественно адсорбируются на положительно заряженной поверхности ртути. По виду эти кривые аналогичны σ — φ-кривым, снятым для растворов, содержащих поверхностно-активные анионы.

Обращает на себя внимание то обстоятельство, что электрокапиллярные кривые, снятые в более концентрированных растворах бензола и флюо-

* Электрокапиллярные кривые растворов бензола и нафталина были сняты ранее в нашей лаборатории З. А. Иофа.

рена (кривые 2 и 3 рис. 5), наряду со сдвигом потенциала максимума в отрицательную сторону, обнаруживают перегиб и появление плоского максимума, характерного для адсорбции нейтральных органических молекул.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В работе Гаркинса и Моргана [3], наблюдавших эффект распространения неполярных органических соединений типа фенантрена, 9, 10-дибромантрацена и др. на концентрированных растворах хлорида кальция, для объяснения этого явления приводятся термодинамические соображения, из которых следует, что распространение неполярного вещества на водных растворах определяется величиной и знаком члена $S$ (коэффициент распространения) в уравнении:

$$S = F_a - (F_b + F_{ab}),$$

где $F_a$— свободная поверхностная энергия воды или раствора соли, $F_b$— свободная поверхностная энергия распространяющегося вещества, а $F_{ab}$ — свободная энергия поверхности раздела между ними.

Вещество распространяется на поверхности, если значение $S$ положительно. Так как при нанесении неполярного вещества на поверхность воды $(F_b + F_{ab})$ больше, чем $F_a$, коэффициент распространения отрицателен, и вещество не распространяется. При переходе к концентрированному раствору соли $F_a$ резко возрастает, в то время как $F_{ab}$ растет меньше, вследствие чего коэффициент распространения становится положительным, что и обуславливает распространение вещества на поверхности раствора соли.

Если даже согласиться с утверждением авторов о том, что при переходе к концентрированным растворам солей член $F_{ab}$ в приведенном выше уравнении растет меньше, чем член $F_a$, то наблюденный в наших опытах эффект распространения некоторых ароматических углеводородов (антрацен, бензантрацен, хризен) с образованием тонких слоев на поверхности чистой воды не может быть истолкован на основании этих соображений. Этот эффект указывает на аномально низкое значение величины $F_{ab}$ в отсутствие растворенных электролитов.

Наблюденный параллелизм между распространением неполярных соединений с образованием тонких слоев на поверхности растворов и возникновением положительного заряжения поверхности, а также зависимость величины этого заряжения от концентрации и валентности катиона соли в растворе-подкладке, тоже на примере исследованных в настоящей работе неполярных соединений, подтверждают ранее высказанные предположения о том, что распространение последних и возникновение положительного скачка потенциала являются результатом адсорбции катионов соли и поляризации молекул неполярного вещества.

Аналогично этому, распространение антрацена, хризена и других ароматических углеводородов на поверхности чистой воды и связанное с этим положительное заряжение поверхности, очевидно, обусловлены электростатической адсорбцией диполей воды и такой их ориентацией, при которой положительный конец диполя направлен в сторону поверхности раздела.

С этими представлениями хорошо согласуются результаты электрокапиллярных измерений. Действительно, если молекулы исследованных ароматических углеводородов, как это установлено выше, преимущественно адсорбируются на положительно заряженной поверхности ртути, то естественно ожидать, что, будучи нанесены на поверхность растворов солей или чистой воды, они могут вызвать адсорбцию катионов или диполей воды и сдвиг поверхностного потенциала в положительную сторону.

С точки зрения приведенных выше соображений, можно представить себе, что положительное значение коэффициента распространения

достигается за счет уменьшения поверхностной энергии на границе раздела фаз ($F_{ab}$), вызванного адсорбцией катионов соли или диполей воды при нанесении неполярного соединения.

В заключение выражаем благодарность акад. А. Н. Фрумкину за ценные советы, которыми мы пользовались при выполнении настоящей работы.

## ВЫВОДЫ

1. Методом измерения контактных потенциалов было исследовано распространение на поверхности водных растворов неорганических солей ароматических углеводородов — флюорена, хризена и дигидропирантрена. При этом было показано, в соответствии с ранее полученными данными для других углеводородов этого ряда, что они образуют полимолекулярные пленки, положительно заряжающие поверхность, на которую они наносятся.

2. Показано, что положительное заряжение поверхности увеличивается с ростом концентрации раствора и валентности катиона соли.

3. Анализ электрокапиллярных кривых спиртовых растворов бензола, антрацена, флюорена и хризена показал, что эти углеводороды преимущественно адсорбируются на положительно заряженной поверхности ртути, сдвигая при этом потенциал максимума электрокапиллярной кривой в отрицательную сторону.

4. Сопоставлением результатов измерения поверхностных потенциалов пленок углеводородов жирного ряда — триаконтана с результатами, полученными для ароматических углеводородов, выявлена роль ароматической структуры в процессе положительного заряжения поверхности.

5. На основании полученных результатов подтверждено высказанное ранее предположение о том, что распространение неполярных соединений на поверхности растворов и возникновение при этом положительного скачка потенциала обусловлены адсорбцией катионов и диполей воды и поляризацией молекул неполярного вещества.

Московский государственный
университет им. М. В. Ломоносова

Поступила
12.III.1953

## ЛИТЕРАТУРА

1. М. А. Герович, В. В. Смирнова и М. П. Тетерина, ДАН, 81, № 2, 219, 1951.
2. М. А. Герович, Р. И. Каганович и В. С. Князев, ДАН, 81, № 5, 859, 1951.
3. W. D. Harkins a. J. W. Morgan, Proc. Nat. Acad. Sci., 11, 637, 1925.

# К ВОПРОСУ О ВОЗНИКНОВЕНИИ ПОРИСТОСТИ ПРИ ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЯХ

*Л. С. Сапиро*

Пористость при гальванических покрытиях образуется вследствие зарождения и прилипания пузырьков газа к поверхности изделия (катода).

При защитно-декоративных покрытиях пористость уменьшает срок службы деталей машин, увеличивает процент брака, требует специальных (иногда и дорогих) методов борьбы.

Существующие справочники и учебные пособия по гальваническим покрытиям [1—4] не отвечают на вопрос о причинах возникновения пористости. Они ограничиваются указаниями на ряд факторов, которые влияют на образование пористости. Одни авторы [1,2] указывают, что пористость вызывается только загрязнением электролита, другие [3,4] добавляют к этому еще загрязнение поверхности изделия и температуру электролита.

Из термодинамики поверхностных явлений известно, что в гомогенной среде зарождение новой фазы (газового пузырька) может произойти, когда выполнены условия, предусмотренные уравнением

$$r_{\text{кр}} = \frac{2\sigma V_{\text{в}}}{kT \ln \frac{p}{p_\infty}}, \quad (1)$$

$r_{\text{кр}}$ — радиус зародыша критического размера (в сантиметрах); $V_{\text{в}}$ — объем одной молекулы; $V_{\text{в}} = \frac{M}{\rho N}$, где $M$ — молекулярный вес новой фазы; $\rho$ — плотность новой фазы; $N$ — число Авогадро; $\sigma$ — удельная свободная поверхностная энергия на границе метастабильная фаза — зародыш; $\frac{p}{p_\infty}$ — степень пересыщения метастабильной фазы.

Уравнение (1) справедливо для зародыша новой фазы в гомогенной среде. Для зародыша в гетерогенной среде, т. е. на междуфазных границах (рис. 1), это уравнение необходимо корректировать поправочным коэффициентом. Обозначим этот коэффициент $\varphi$ с индексами пограничных фаз.

Тогда уравнение (1) можно выразить так:

$$r_{\text{кр}} = \frac{2\sigma_{12} V_{\text{в}}}{kT \ln \frac{p}{p_\infty} \varphi_{12}}. \quad (2)$$

Так как работа образования газового пузырька на междуфазных границах меньше, чем в гомогенной среде, то $\varphi_{12}$ будет всегда больше единицы.

Работа образования пузырька газа может быть выражена

$$\Delta\Phi_{\text{макс}} = \frac{1}{3}(\sigma_{12}\Delta\omega_{12} + \sigma_{13}\Delta\omega_{13} - \sigma_{23}\Delta\omega_{23}) =$$
$$= \frac{1}{3}\left[\sigma_{12}\Delta\omega_{13}\left(1 + \cos\Theta_{12} + \operatorname{ctg}^2\frac{\Theta_{12}}{2}\right)\right] \text{ эрг}, \quad (3)$$

где $\sigma_{12}$, $\sigma_{13}$, $\sigma_{23}$ — поверхностное натяжение на границе газ — электролит, газ — изделие, изделие — электролит (размерность эрг/см²), $\Delta\omega_{12}$, $\Delta\omega_{13}$, $\Delta\omega_{23}$ — соответствующие изменения междуфазных границ (размерность см²); $\Theta_{12}$ — краевой угол смачивания поверхности изделия электролитом на границе с газом.

Из рис. 1 видно, что

$$\Delta\omega_{23} = \pi a^2 = \pi r^2_{\text{кр}} \sin^2 \Theta_{12}.$$

Тогда работа, необходимая для образования пузырька критического размера, будет

$$\Delta\Phi_{\text{макс}} = \frac{16\pi\sigma^3_{12} V^2_{\text{в}} \cos^4 \frac{\Theta_{12}}{2}(2 - \cos\Theta_{12})}{3\,(kT)^2 \ln^2 \frac{p}{p_\infty}\,\varphi^2_{12}}\ \text{эрг}. \qquad (4)$$

Полученное уравнение дает возможность заключить, что величина работы образования пузырька находится в непосредственной зависимости от $\sigma_{12}$ на границе газ — электролит, от краевого угла $\Theta_{12}$, от температуры и степени пересыщения электролита газом: чем меньше величина работы образования пузырька, тем больше вероятность его возникновения и тем больше газовыделение [5].

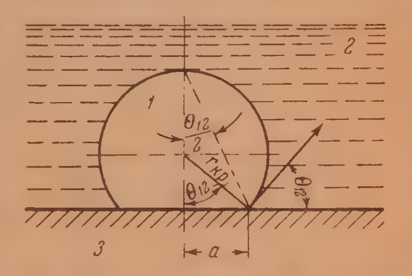


Рис. 1. Пузырек газа на границе изделие — электролит при положительном смачивании ($\Theta_{12} < 90°$). *1* — газ; *2* — электролит; *3* — металл

Однако на процесс образования пористости влияет не только образование пузырьков (главным образом вследствие разряда водородных ионов и пересыщения электролита водородом), но и сила прилипания их к поверхности изделия.

Из уравнения (4) видно, что процесс зарождения пузырька является сложным, зависящим от многих факторов. Для уяснения причин образования пористости необходимо знать не только интенсивность газовыделения, но и силу прилипания пузырьков к поверхности катода. Прилипание пузырьков к поверхности катода в зависимости от различных факторов было детально изучено А. Н. Фрумкиным и его сотрудниками [6, 7]. Эти исследования нашли большое применение в теории флотации [8] и могут быть использованы при обсуждении вопроса о возникновении пористости гальванических покрытий.

Сделаем расчет силы прилипания по методу А. Н. Фрумкина и Б. Н. Кабанова [6]. На систему газовый пузырек — твердая поверхность, находящуюся в покое относительно окружающей ее жидкой среды, действуют силы гидростатического давления, давления газа внутри пузырька и поверхностного натяжения. Принимая объем пузырька постоянным, можно выразить: 1) силу прилипания пузырька, которая определяется вертикальной составляющей поверхностного натяжения $\sigma_{12}$, действующей на периметр контура прилипания $2\pi a$, равную $2\pi a \sin\Theta_{12}$; 2) давление газа внутри пузырька на площадь прилипания $\pi a^2 p$, где $p$ — давление газа на стенки пузырька; 3) гидростатическое давление на площадь контакта $\pi a^2 P_0$, где $P_0$ —гидростатическое давление на уровне прилипания.

Таким образом суммарная вертикальная сила прилипания

$$L = 2\pi a\sigma_{12} \sin\Theta_{12} - \pi a^2 p + \pi a^2 P_0 = 2\pi a\sigma_{12} \sin\Theta_{12} - \pi a^2 (p - P_0) \qquad (5)$$

Из уравнения Лапласа имеем

$$p-(P_0-H\rho g)=\sigma_{12}\left(\frac{1}{R_1}+\frac{1}{R_2}\right), \qquad (6)$$

где $H$ — высота точки над уровнем прилипания пузырька; $R_1$ и $R_2$ — радиусы кривизны главных сечений пузырька в данной точке; $\rho$ — плотность жидкой среды; $g$ — ускорение силы тяжести.

Подставляя в уравнение (5) значение $p-P_0$ из уравнения (6), получаем

$$L=2\pi a\sigma_{12}\sin\Theta_{12}-\pi a^2\left[\sigma_{12}\left(\frac{1}{R_1}+\frac{1}{R_2}\right)-H\rho g\right] \qquad (7)$$

На уровне прилипания пузырька $H=0$ и тогда

$$L=2\pi a\sigma_{12}\sin\Theta_{12}-\pi a^2\sigma_{12}\left(\frac{1}{R_1}+\frac{1}{R_2}\right). \qquad (8)$$

Из уравнения (8) можно заключить, что сила прилипания между поверхностью пузырька и твердой поверхностью определяется величиной краевого угла, величиной контура прилипания и кривизной пузырька, находящимися во взаимной связи. Второй член правой части уравнения всегда меньше первого, так как в ином случае прилипания нет. Если разделить второй член на первый [8] и принять $\frac{1}{R_1}+\frac{1}{R_2}=\frac{2}{R}$, то получим

$$i=\frac{\frac{2\pi a^2\sigma_{12}}{R}}{2\pi a\sigma_{12}\sin\Theta_{12}}=\frac{a}{R\sin\Theta_{12}}. \qquad (9)$$

Предположим, что пузырек газа на границе жидкость — твердая поверхность представляет часть шаровой поверхности (рис. 1). Тогда $a=R\sin\Theta_{12}$. В этом случае прилипания нет, так как $i=1$. Следовательно, такой пузырек не может существовать на твердой поверхности. В реальных условиях у пузырька не может быть $R_1=R_2$, и поэтому уравнение (9) необходимо представить в виде

$$i=\frac{a}{2\sin\Theta_{12}}\left(\frac{1}{R_1}+\frac{1}{R_2}\right). \qquad (10)$$

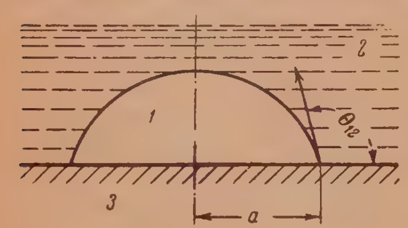



Рис. 2. Пузырек газа на границе изделие — электролит при отрицательном смачивании ($\Theta_{12}>90°$). 1 — газ; 2 — электролит; 3 — металл

При выводе уравнения работы образования пузырька шаровидная поверхность пузырька принималась на том основании, что с уменьшением размера пузырька уменьшается разность между $R_1$ и $R_2$, и поэтому можно допустить равенство $R_1=R_2=r_{кр}$, так как критический радиус имеет ничтожно малый размер.

При наблюдении за ростом и отрывом пузырьков было установлено, что величина пузырька зависит от краевого угла $\Theta_{12}$. При увеличении краевого угла увеличивается сила прилипания пузырька и его размер в момент отрыва. При отрицательном смачивании (рис. 2) сила прилипания и размер пузырьков достигают максимального значения. Такие пузырьки очень опасны с точки зрения получения крупной пористости.

Таким образом на процесс образования пористости решающее значение оказывает краевой угол смачивания $\Theta_{12}$. Поэтому становится понятным, почему загрязнение электролита, понижение температуры, жировые за-

грязнения поверхности изделия вызывают пористость, так как все эти факторы увеличивают краевой угол $\Theta_{12}$.

## ВЫВОДЫ

1. Повышенное газовыделение на катоде не всегда опасно с точки зрения получения пористости. Повышение температуры уменьшает работу образования пузырька, но вместе с тем уменьшает краевой угол, что уменьшает пористость.

2. Бороться с пористостью можно не только путем периодической очистки и подогрева электролита, а также очистки поверхности изделия, но и всеми другими способами, которые уменьшают краевой угол, т. е. увеличением плотности тока, увеличением щелочности и уменьшением кислотности электролита, введением в электролит поверхностно-активных и удалением из электролита поверхностно-неактивных веществ.

Поступила
15.II.1953

## ЛИТЕРАТУРА

1. А. М. Ямпольский, Современная технология никелирования, Лениздат, 1950.
2. Справочник по защитно-декоративным покрытиям, Машгиз, 1951.
3. В. И. Лайнер, Гальванотехника, Машгиз, 1950.
4. П. К. Лаворко, Г. С. Левитский, Гальванические покрытия деталей машин и приборов, Машгиз, 1943.
5. С. И. Сапиро, Труды Сталинского областного отделения ВНИТОМ, Сборник, 2, 1950.
6. А. Н. Фрумкин, Б. Н. Кабанов, Журн. физ. химии, 5, 538, 1933.
7. А. В. Городецкая, Б. Н. Кабанов, Журн. физ. химии, 4, 529, 1933.
8. М. А. Эйгелес, Основы флотации несульфидных минералов, Металлургиздат, 1950.

# К ТЕРМОХИМИИ НЕКОТОРЫХ ИОДИДНЫХ КОМПЛЕКСОВ

*К. Б. Яцимирский и А. А. Шутов*

Ранее мы сообщали о результатах изучения равновесий в водных растворах иодидных комплексов, образующихся при большом избытке соответствующих катионов (ртути, кадмия и свинца) [1, 2]. В этих условиях имеют место, главным образом, следующие равновесия:

$$M^{2+}_{(aq)} + J^{-}_{(aq)} \rightleftarrows MJ^{+}_{(aq)}, \quad (1)$$

$$2M^{2+}_{(aq)} + J^{-}_{(aq)} \rightleftarrows M_2J^{3+}_{(aq)}. \quad (2)$$

здесь $M^{2+}$ — катионы ртути, свинца и кадмия.

Для возможно более полной термодинамической характеристики изучаемых процессов необходимо было получить данные по теплотам этих реакций и теплотам образования соответствующих комплексных ионов. Наиболее просто можно было решить поставленную задачу, измерив теплоты смешения растворов соответствующих нитратов с раствором иодистого калия. В этом случае теплота смешения будет включать в себя теплоты реакций (1) и (2), но зная константы равновесия этих реакций, можно оценить теплоты каждой из реакций в отдельности.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Изучались теплоты смешения раствора иодистого калия с растворами азотнокислых солей ртути, кадмия, свинца, серебра, магния, цинка и кальция.

Кроме того, были определены теплоты разложения твердых комплексных солей $[Ag_3J](NO_3)_2$ и $[HgJ]NO_3$ водой и раствором сернистого натрия.

Теплоты реакций измерялись в калориметре, описанном ранее [3] при температуре 25,0 ± 0,1° С.

Водное число калориметра находилось по теплоте растворения хлористого калия и по теплоте, выделяющейся при прохождении электрического тока через ртутную нагревательную спираль.

Для расчета тепловых эффектов изучаемых реакций необходимо было знать удельные теплоемкости растворов.

В литературе нет данных по теплоемкостям водных растворов азотнокислой ртути, а удельная теплоемкость водных растворов азотнокислого кадмия определена Мариньяком [4] только для разбавленных растворов.

Мы измерили удельные теплоемкости растворов $Hg(NO_3)_2$ и $Cd(NO_3)_2$ на широком интервале концентраций в том же калориметре, пропуская электрический ток через ртутную нагревательную спираль («спираль Вревского»). Для каждой концентрации раствора соли проводилось от 6 до 12 измерений.

Теплоты смешения растворов иодистого калия с раствором азотнокислой ртути и азотнокислого кадмия, а также удельные теплоемкости растворов $Hg(NO_3)_2$ и $Cd(NO_3)_2$ приводятся в табл. 1 и 2.

Как видно из приведенной табл. 1, теплоты смешения растворов азотнокислой ртути с раствором иодистого калия непрерывно возрастают с ростом концентрации $Hg(NO_3)_2$.

Для выяснения причин, вызывающих изменение теплового эффекта, были измерены теплоты разведения растворов азотнокислой ртути (табл. 6).

Смешение растворов иодистого калия с растворами азотнокислого серебра и азотнокислого свинца происходит с выделением тепла, но малая растворимость образующихся иодидов препятствует определению тепловых эффектов с достаточной степенью точности. Такие опыты удалось провести только для концентрированных растворов нитратов. Полученные данные сведены в табл. 3.

Таблица 1

**Теплоты смешения растворов азотнокислой ртути с раствором иодистого калия**

| Моляльная концентрация растворов $Hg(NO_3)_2$ | Удельная теплоемкость растворов $Hg(NO_3)_2$ | Навеска KJ в граммах | Теплота реакции в калориях | Среднее значение $\Delta H$ в калориях |
|---|---|---|---|---|
| 3,0014 | 0,533 | 1,9625 | —23 500 | —23 300 |
| 3,0014 | 0,533 | 2,0264 | —23 100 | |
| 2,2200 | 0,585* | 2,0144 | —22 500 | —22 400 |
| 2,2200 | 0,585 | 1,4578 | —22 300 | |
| 1,5508 | 0,660 | 1,8117 | —20 900 | —20 600 |
| 1,5508 | 0,660 | 2,5762 | —20 400 | |
| 1,1332 | 0,768 | 2,5005 | —19 600 | —19 400 |
| 1,1332 | 0,768 | 2,1373 | —19 500 | |
| 1,1332 | 0,768 | 2,6255 | —19 200 | |
| 0,5933 | 0,822 | 2,5367 | —18 600 | —18 400 |
| 0,5933 | 0,822 | 2,2644 | —18 300 | |
| 0,5933 | 0,822 | 2,6297 | —18 400 | |
| 0,5933 | 0,822 | 2,0494 | —18 300 | |
| 0,3760 | 0,879* | 0,6189 | —18 100 | —18 000 |
| 0,3760 | 0,879 | 0,7601 | —17 800 | |
| 0,3674 | 0,884 | 2,3237 | —17 400 | —17 600 |
| 0,3674 | 0,884 | 1,3300 | —17 500 | |
| 0,3674 | 0,884 | 1,0222 | —17 600 | |
| 0,3674 | 0,884 | 1,1508 | —17 800 | |
| 0,2905 | 0,900* | 1,3740 | —17 600 | —17 500 |
| 0,2905 | 0,900 | 1,0558 | —17 400 | |
| 0,2660 | 0,914 | 0,8800 | —17 200 | —17 200 |
| 0,2660 | 0,914 | 0,9610 | —17 200 | |
| 0,2660 | 0,914 | 0,9404 | —17 300 | |
| 0,1903 | 0,925* | 0,6550 | —17 200 | —17 000 |
| 0,1903 | 0,925 | 0,6109 | —16 800 | |
| 0,0984 | 0,969 | 0,4984 | —16 600 | —16 700 |
| 0,0984 | 0,969 | 0,3412 | —16 800 | |
| 0,0571 | 0,980 | 0,3297 | —16 800 | —16 600 |
| 0,0571 | 0,980 | 0,3100 | —16 500 | |

* Данные по удельной теплоемкости получены интерполяцией.

Для получения данных по теплотам образования кристаллических комплексных солей $[Ag_3J](NO_3)_2$ и $[HgJ]NO_3$ мы измерили их теплоты разложения водой и водным раствором $Na_2S$. Комплексная соль $[Ag_3J](NO_3)_2$ готовилась растворением свежеосажденного иодистого серебра в растворе $AgNO_3$ по методу, описанному В. А. Кистяковским [5]. Для получения комплексной соли $[HgJ]NO_3$ свежеосажденная $HgJ_2$ растворялась в концентрированных растворах (2—2,5-моляльный) азотнокислой ртути, нагретых до температуры 50—60° С. После охлаждения раствора выпадают белые шелковистые игольчатые кристаллы комплексной соли. Выделившиеся кристаллы помещались на фильтр, отсасывались, отжимались фильтровальной бумагой и затем высушивались до постоянного веса в эксикаторе над хлористым кальцием.

Обе комплексные соли легко разлагаются водой на составляющие компоненты. Последнее обстоятельство использовалось нами при определении их состава.

Комплексная соль $[Ag_3J](NO_3)_2$ разлагается водой с выделением в осадок иодистого серебра по уравнению:

$$[Ag_3J](NO_3)_{2\,(тв)} + aq = AgJ_{(тв)} + 2AgNO_{3(aq)}. \qquad (3)$$

После разложения кристаллов водой выделившееся иодистое серебро просушивалось при температуре 105° и взвешивалось, а находящееся в растворе азотнокислое серебро определялось роданидометрически. Результаты анализа комплексной соли $[Ag_3J](NO_3)_2$ следующие:

найдено %: AgJ — 41,03; $AgNO_3$ — 58,91;
вычислено %: AgJ — 40,87; $AgNO_3$ — 59,13.

Таблица 2

**Теплоты смешения растворов азотнокислого кадмия с раствором иодистого калия**

| Моляльная концентрация растворов $Cd(NO_3)_2$ | Удельная теплоемкость растворов $Cd(NO_3)_2$ | Навеска KJ в граммах | Теплота реакции в калориях | Среднее значение $\Delta H$ в калориях, |
|---|---|---|---|---|
| 2,9835 | 0,655 | 3,1855 | —5300 | —5300 |
| 2,9835 | 0,655 | 1,8533 | —5400 | |
| 1,5537 | 0,746 | 2,7650 | —4000 | —4000 |
| 1,5537 | 0,746 | 2,7626 | —3900 | |
| 1,5537 | 0,746 | 2,5116 | —4000 | |
| 0,5760 | 0,884 | 2,4223 | —2360 | —2250 |
| 0,5760 | 0,884 | 2,1330 | —2170 | |
| 0,5760 | 0,884 | 2,6276 | —2150 | |
| 0,3487 | 0,914* | 1,2508 | —2000 | —1950 |
| 0,3487 | 0,914 | 1,8588 | —1900 | |
| 0,3300 | 0,918* | 3,2207 | —1600 | —1700 |
| 0,3300 | 0,918 | 2,4666 | —1800 | |
| 0,2805 | 0,927* | 1,7787 | —1600 | —1600 |
| 0,2805 | 0,927 | 2,1863 | —1700 | |
| 0,2805 | 0,927 | 2,1100 | —1600 | |
| 0,2790 | 0,931 | 2,2705 | —1400 | —1500 |
| 0,2790 | 0,931 | 1,8754 | —1500 | |
| 0,2790 | 0,931 | 2,6538 | —1500 | |
| 0,2020 | 0,943* | 1,9364 | —1500 | —1400 |
| 0,2020 | 0,943 | 2,4443 | —1300 | |
| 0,1328 | 0,958 | 2,0169 | —1400 | —1350 |
| 0,1328 | 0,958 | 1,9062 | —1300 | |

* Данные по удельной теплоемкости получены интерполяцией.

Таблица 3

**Теплоты смешения растворов азотнокислого серебра и свинца с иодистым калием**

| Моляльная концентрация растворов нитрата | Навеска KJ в граммах | Теплота реакции в калориях | Среднее значение $\Delta H$ в калориях |
|---|---|---|---|
| $AgNO_3$ | | | |
| 0,3500 | 0,0507 | —20 000 | —20 200 |
| 0,3500 | 0,0584 | —20 400 | |
| $Pb(NO_3)_2$ | | | |
| 1,0857 | 0,1271 | —3 300 | —3 100 |
| 1,0857 | 0,4198 | —2 900 | |
| 1,0857 | 0,3342 | —3 000 | |

При разложении комплексной соли $[HgJ]NO_3$ водой образуются иодная ртуть и азотнокислая ртуть по уравнению:

$$2[HgJ]\,NO_{3(тв)} + aq = HgJ_{2(тв)} + Hg\,(NO_3)_{2(aq)}\,. \qquad (4)$$

После отделения осадка иодной ртути от раствора она восстанавливалась цинковой пылью в присутствии небольшого количества воды. Иодид, перешедший в раствор, определялся аргентометрически. Содержание азотнокислой ртути определялось титрованием роданистым аммонием.

Результаты анализа комплексной соли [HgJ]$NO_3$:

найдено %: $HgJ_2$ — 58,12; $Hg(NO_3)_2$ — 41,70;
вычислено %: $HgJ_2$ — 58,33; $Hg(NO_3)_2$ — 41,67.

Разложение комплексных солей [$Ag_3J$]$(NO_3)_2$ и [HgJ]$NO_3$ водой происходит с поглощением тепла. При обработке же солей раствором сернистого натрия (0,26*N*) наблюдается выделение тепла.

Тепловые эффекты этих реакций приводятся в табл. 4 и 5.

Таблица 4

**Теплота разложения комплексных солей водой**

| Формула комплексной соли | Навеска соли в граммах | Теплота реакции в калориях | Среднее значение ΔH в калориях |
|---|---|---|---|
| [$Ag_3J$] $(NO_3)_2$ | 0,7943 | 14 000 | 14 000 |
| | 0,7277 | 14 000 | |
| [HgJ] $NO_3$ | 2,2943 | 1 630 | 1 720 |
| | 2,2834 | 1 780 | |
| | 2,3934 | 1 760 | |

Таблица 5

**Теплота разложения комплексных солей в водном растворе сернистого натрия**

| Формула комплексной соли | Навеска соли в граммах | Теплота реакции в калориях | Среднее значение ΔH в калориях |
|---|---|---|---|
| [$Ag_3J$]$(NO_3)_2$ | 0,6068 | —57 500 | —57 600 |
| | 0,5833 | —57 800 | |
| [HgJ]$NO_3$ | 0,6128 | —35 300 | —35 500 |
| | 0,5708 | —36 000 | |
| | 0,6006 | —35 500 | |

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

При смешении растворов нитратов изучаемых металлов с раствором иодистого калия наблюдаются два характерных случая. Если при смешивании растворов образуются комплексные ионы, то происходит более или менее значительное выделение тепла (смешение растворов KJ с растворами нитратов ртути, кадмия, свинца и серебра). В тех же случаях, когда комплексообразования не происходит, тепловые эффекты оказываются настолько незначительными, что не могут быть измерены при помощи калориметра данного типа (смешение растворов KJ с растворами нитратов магния, цинка и кальция).

Сопоставление приведенных данных (табл. 1, 2 и 3) с данными по устойчивости изучаемых комплексов [1, 2] показывает, что между теплотой смешения и устойчивостью комплексов в данном случае наблюдается известный параллелизм. Теплоты смешения растворов нитратов серебра и ртути с раствором иодистого калия намного больше, чем теплоты смешения растворов нитратов кадмия и свинца с раствором иодистого калия.

Опытные значения теплот смешения (в особенности, концентрированных растворов) представляют собой алгебраическую сумму теплот разве-

дения соответствующих растворов и теплот образования комплексных ионов из простых ионов в водном растворе, т. е.

$$\Delta H_1 = \Delta H_2 + \Delta H_3, \quad (5)$$

где $\Delta H_1$— найденная опытным путем теплота смешения, $\Delta H_2$— теплота разведения смешиваемых растворов и $\Delta H_3$— теплота образования комплексного иона в водном растворе из простых ионов.

Теплота разведения растворов иодистого калия учитывалась при определении теплот смешения растворов (0,2—0,3 ккал) нитратов солей с растворами иодистого калия.

Теплота разведения растворов азотнокислой ртути определялась экспериментально.

Таблица 6

| Моляльная концентрация растворов $Hg(NO_3)_2$ | Теплота смешения растворов $Hg(NO_3)_2$ и KJ в калориях | Теплота разведения раствора $Hg(NO_3)_2$ в калориях | Сумма теплоты смешения и теплоты разведения в калориях |
|---|---|---|---|
| 3,0014 | —23 300 | +9200 | —14 100 |
| 2,2000 | —22 400 | +8200 | —14 200 |
| 1,6200 | —21 200 | +4400 | —16 800 |

Аналогичных величин для растворов азотнокислого кадмия измерить не удалось, так как тепловой эффект процесса разбавления очень мал. Теплоты разбавления растворов азотнокислого свинца взяты из литературных источников [6].

Полученные по вышеприведенному уравнению (5) значения теплот образования комплексных ионов $[HgJ]^+$, $[CdJ]^+$ и $[PbJ]^+$ приводятся в табл. 7. Здесь использованы значения $\Delta H_1$, относящиеся к разбавленным растворам, в которых преобладают ионы типа $[MJ]^+$, а концентрация ионов типа $[M_2J]^{3+}$ незначительна.

Использовав значения изменения термодинамического потенциала $\Delta Z$ [1, 2] и измеренные нами теплоты реакций, мы вычислили изменения энтропии при изучаемых реакциях (табл. 7).

Таблица 7

| Комплексный ион | $\Delta H_{298}$ ккал | $\Delta Z_{298}$ ккал | $\Delta S_{298}$ кал/градус | $S^\circ_{298}$ |
|---|---|---|---|---|
| $[HgJ]^+$ | —16,6 | —18,4 | (6 ± 2) | 25 ± 2 |
| $[CdJ]^+$ | —1,35 | —4,2 | (9 ± 2) | 16 ± 2 |
| $[PbJ]^+$ | —1,00 | —3,13 | (7 ± 2) | 49 ± 2 |

Из данных этой таблицы следует, что образование комплексных ионов $[HgJ]^+$, $[CdJ]^+$ и $[PbJ]^+$ из исходных простых ионов происходит с увеличением энтропии, причем это увеличение примерно одинаково (6—9 кал/градус).

Разложение комплексных солей $[Ag_3J](NO_3)_2$ и $[HgJ]NO_3$ водой и раствором сернистого натрия происходит с образованием следующих продуктов:

$$[Ag_3J](NO_3)_{2(тв)} + aq = AgJ_{(тв)} + 2AgNO_{3(aq)}; \quad (3$$

$$[Ag_3J](NO_3)_{2(тв)} + Na_2S_{(aq)} = Ag_2S_{(тв)} + AgJ_{(тв)} + 2NaNO_{3(aq)}; \quad (($$

$$2[HgJ]NO_{3(тв)} + aq = HgJ_{2(тв)} + Hg(NO_3)_{2(aq)}; \quad (4$$

$$2[HgJ]NO_{3(тв)} + Na_2S_{(aq)} = HgS_{(тв)} + HgJ_{2(тв)} + 2NaNO_{3(aq)}. \quad (($$

После подстановки значений теплот образования участвующих в реак-
ции компонентов [6] мы определили теплоты образования твердых комплексных солей (табл. 8).

Таблица 8

| Формула соли | Теплота образования, вычисленная из теплоты разложения соли водой, в калориях | Теплота образования, вычисленная из теплоты разложения соли раствором сернистого натрия, в калориях |
|---|---|---|
| $[Ag_3J](NO_3)_2$ | —77 300 | —76 200 |
| $[HgJ]NO_3$ | —42 600 | —40 600 |

Некоторые расхождения в теплотах образования, найденных по теплоте разложения водой и раствором сернистого натрия, объясняются, повидимому, тем, что наряду с $Ag_2S$ и $HgS$ образуются в некоторых количествах комплексные соли $[Ag_3S]J$ и $[Hg_2S]J_2$. Поэтому следует отдать предпочтение значениям теплот, полученным в результате разложения комплексных солей водой.

## ВЫВОДЫ

1. Из экспериментальных данных по теплотам смешения растворов иодистого калия с растворами $Hg(NO_3)_2$, $Cd(NO_3)_2$ и $Pb(NO_3)_2$ найдено изменение теплосодержания и энтропии в процессе образования комплексных ионов $[HgJ]^+$, $[CdJ]^+$ и $[PbJ]^+$.
2. Определены удельные теплоемкости растворов $Hg(NO_3)_2$ и $Cd(NO_3)_2$.
3. По теплотам разложения твердых комплексных солей $[Ag_3J](NO_3)_2$ и $[HgJ]NO_3$ водой и раствором $Na_2S$ вычислены их теплоты образования.

Химико-технологический институт
Иваново

Поступила
16.II.1953

## ЛИТЕРАТУРА

1. К. Б. Яцимирский, А. А. Шутов, Журн. физ. химии, 26, 842, 1952.
2. К. Б. Яцимирский, А. А. Шутов, Журн. физ. химии, 27, 782, 1953.
3. К. Б. Яцимирский, А. А. Асташева, Журн. общ. химии, 20, 2139, 1950.
4. J. C. Marignac, Ann. chim. phys. (5), 8, 410, 1876.
5. В. А. Кистяковский, ЖРФ-ХО, 33, 480, 1901; 33, 592, 1901.
6. Термические константы неорганических веществ. Под редакцией Э. В. Брицке, А. Ф. Капустинского и др. Изд-во, АН СССР, М.—Л., 1949.

# ДИПОЛЬНЫЕ МОМЕНТЫ НЕКОТОРЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ТРИФЕНИЛМЕТАНА*

*Л. М. Назарова*

Производные трифенилметана, содержащие связи C — OH, C — галоид, C — Na и другие, интересны тем, что на них можно изучить взаимодействие функциональной группы с тремя фенильными кольцами, отделенными от нее третичным углеродным атомом. Это взаимодействие должно проявляться в величине дипольных моментов.

В настоящей работе измерены дипольные моменты трифенилкарбинола, трифенилфторметана, трифенилхлорметана, трифенилбромметана, трифенилиодметана, трипаратолилхлорметана, трифенилметилнатрия и натрийтрифенилкарбинолята.

Трифенилиодметан, трифенилметилнатрий и натрийтрифенилкарбинолят крайне нестойки, поэтому синтезы и измерение их дипольных моментов проводились в атмосфере инертного газа.

Все измерения производились гетеродинным методом в приборе (конструкции В. Г. Васильева), позволяющем проводить измерения в атмосфере азота и определять одновременно диэлектрическую константу и плотность раствора. Результаты измерений приведены в табл. 1, где $P_\infty$

Таблица 1

| Название веществ | Формула | $P_\infty$ | $R_D$ | $\mu$ | $t$, °C | Растворитель | Примечание |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Трифенилкарбинол | $(C_6H_5)_3COH$ | 147,51 | 80,9[1] | 1,79 | 25 | Бензол | |
| Трифенилфторметан | $(C_6H_5)_3CF$ | 151,78 | 79,03 | 1,87 | 25 | » | |
| Трифенилхлорметан | $(C_6H_5)_3CCl$ | 165,36 | 84,0[1] | 1,98 | 25 | » | |
| Трифенилбромметан | $(C_6H_5)_3CBr$ | 179,92 | 91,9[2] | 2,06 | 25 | » | Вместо $R_D$ дано $P_E$ |
| Трифенилиодметан | $(C_6H_5)_3CJ$ | 162,99 | 96,94* | 1,79 | 25 | » | Средн. из 2 опытов |
| Трипаратолилхлорометан | $(CH_3C_6H_4)_3CCl$ | 214,32 | 95,44 | 2,40 | 25 | » | |
| Трифенилметилнатрий | $(C_6H_5)_3CNa$ | 1149,4 | 78,7* | 7,11 | 20 | Диоксан | Средн. из 3 опытов |
| Натрийтрифенилкарбинолят | $(C_6H_5)_3CONa$ | 135,06 | 80,8* | 1,62 | 25 | » | Средн. из 5 опытов |

означает полную поляризацию при бесконечном разбавлении, $\mu$ — дипольный момент, выраженный в дебаях, $R_D$ — молярную рефракцию для $D$-линии натрия (рефракция, вычисленная по рефракциям связей, помечена индексом звездочка).

Полученный нами дипольный момент трифенилкарбинола значительно отличался от момента, найденного Смайсом и Дорнтом [1], но когда мы проверили расчет Смайса и Дорнта, оказалось, что вычисленный по их дан

* Работа была поставлена Я. К. Сыркиным и проводилась под его руководством

ым момент равен 1,64, а не 2,11 $D$. Таким образом трифенилкарбинол е имеет повышенного дипольного момента.

По данным табл. 1 видно, что моменты всего ряда галоидопроизводных т фтор- до иодпроизводного близки к моментам соответствующих алифаических соединений. С точки зрения так называемой «теории» резонанса случае галоидопроизводных трифенилметана и трифенилкарбинола олжно быть повышение дипольного момента за счет распределения положительного заряда между десятью углеродными атомами трифенилметила. 'аким образом результаты данной работы противоречат «теории» резонанса, также и мезомерии, несостоятельность которых хорошо показана на едавних дискуссиях по теории химического строения в органической имии. Совершенно необъясним с точки зрения этих «теорий» и тот факт, то натрийтрифенилкарбинолят, являющийся мономером в слабо концентированных диоксановых растворах, имеет небольшой дипольный момент, сего 1,62 $D$.

Дипольный момент натрийтрифенилкарбинолята представляет собой ервый случай измерения полярности связи O — Na. При допущении, то угол между связями C — O — Na равен 108° и момент связи C — O авен 1,02 $D$ (из эфира), можно вычислить, что момент связи O — Na авен 1,62 $D$. Таким образом связь O — Na в алкоголяте не ионная, а ковалентная, слабополярная. Этот результат согласуется с работой \. Н. Несмеянова, В. А. Сазоновой и Е. И. Васильевой [3], которые нашли, то натрийэнолят $\beta_1$, $\beta'$-дифенилпропиомезитилена содержит ковалентую связь O — Na.

Для трифенилметилнатрия был получен момент 7,1 $D$. Этот момент 10 раз больше, чем момент алифатических литийпроизводных. Он показывает, что в этом случае, действительно, взаимодействие трех фенильых колец с полярной группой вызывает большое повышение дипольного момента.

Дипольный момент трипаратолилхлорметана, измеренный для выяснеия направления дипольного момента, показал, что момент C — Cl имеет бычное направление, т. е. отрицательным концом диполя является хлор.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### Синтезы и характеристика веществ

Все исследуемые вещества, кроме трифенилкарбинола, были синтезированы нами по литературным данным.

Трифенилкарбинол очищался двукратной перекристаллизацией из чистого, сухого бензола. Был получен продукт с т. пл. 163,6°—164,1° (исправленная). После перекристаллизации из бензина точка плавления не изменилась.

Трифенилфторметан был синтезирован по Бликке [4]. Очищался перекристаллизацией из бензина. Чистый трифенилфторметан имел т. пл. 102,5—103° (исправленная).

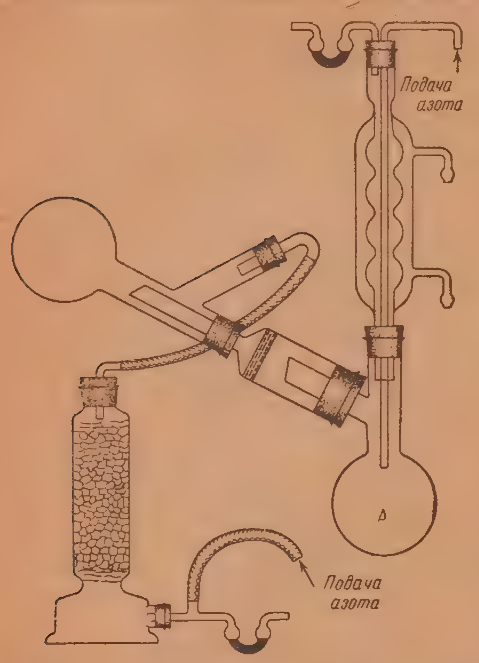
Трифенилхлорметан был синтезирован путем насыщения бензольного раствора трифенилкарбинола хлористым водородом. После двукратной перекристаллизации из бензола был получен продукт с т. пл. 112,2—113,1° (исправленная). При перекристаллизации из бензина точка плавления не менялась.

Трифенилбромметан был синтезирован по Виланду [5]. После двукратной перекристаллизации из бензола был получен продукт с т. пл. 152—153° (исправленная). При перекристаллизации из бензина точка плавления не менялась. Все фильтрования проводились в токе азота. До измерения дипольного момента продукт хранился над пятиокисью фосфора.

Трифенилиодметан был синтезирован по Гомбергу [6], причем нужный для синтеза трифенилметил синтезировался по Шленку и др. [7]. Весь синтез и очистка трифенилиодметана были проведены в токе сухого углекислого газа. Очищенный этиловым эфиром, трифенилиодметан имел т. пл. 129—132° (исправленная). Растворы для измерения диэлектрической константы готовились в токе углекислоты. Во время измерения растворы находились под азотом.

Трипаратолилхлорметан синтезировался по Гомбергу [8]. Очищался перекристаллизацией из смеси эфира с бензолом и затем из чистого бензола. Трипаратолилхлорметан плавится с разложением, поэтому точка плавления его зависит от быстроты нагревания. При быстром нагревании (1° в минуту) т. пл. 178—179°, при более медленном (1° в 6 мин.) т. пл. 174,7—175,3°. Контрольный образец, перекристаллизованный из бензина, в обоих случаях плавился одновременно с основным.

Трифенилметилнатрий был синтезирован из трифенилхлорметана при взбалтывании с большим избытком 1,5% амальгамы натрия в диоксане под азотом. Взбалтывание продолжалось 5 час. Одновременно в тех же условиях, но без трифенилхлорметана, ставился контрольный опыт, дающий диоксан, с диэлектрической константой которого сравниваются диэлектрические константы растворов трифенилметилнатрия. Получающиеся растворы трифенилметилнатрия фильтровались в токе азота и забирались в заранее приготовленные эвакуированные ампулы с остаточным давлением азота в 2—3 мм. Ампулы запаивались в токе азота. Раствор трифенилметилнатрия переводился в измерительный конденсатор под током азота и через 20 мин. после погружения конденсатора в масляный термостат при 20° С измерялись диэлектрическая константа и плотность раствора. Одновременно производились анализы раствора — качественный на содержание хлора и количественный на содержание натрия. Во всех случаях хлор найден не был. Количество натрия определялось титрованием 0,1*N* раствором серной кислоты. По количеству натрия вычислялось содержание трифенилметилнатрия в растворе.




Натрийтрифенилкарбинолят. Синтез и приготовление растворов проводились под азотом в приборе, показанном на рисунке. Трифенилкарбинол был помещен в колбу *A* и растворен в лигроине. Туда же добавлялся металлический натрий, и раствор нагревался до кипения (120°) под током азота. Вначале раствор был прозрачен, но вскоре появлялся белый осадок. Реакция велась в течение 5—6 час. По охлаждении лигроин был отфильтрован под давлением тока азота. Фильтрование велось так, чтобы осадок по возможности не попадал на фильтр. Остаток в колбе промывался 2—3 раза авиационным бензином и высушивался током азота или же промывался диоксаном, после чего растворялся в диоксане и фильтровался под азотом в приемник, через который пропускался встречный ток азота.

Из фильтрата раствор забирался в ампулы под током азота для измерения дипольного момента и для анализа. Содержание натрийалкоголята трифенилкарбинола устанавливалось титрованием раствора, смешанного с водой, 0,1*N* серной кислотой. Чистота, т. е. отсутствие продуктов побочных реакций, устанавливалась по точке плавления трифенилкарбинола, выделенного из раствора после титрования. Так как его точка плавления не отличалась от точки плавления исходного трифенилкарбинола, то можно было заключить, что никаких побочных продуктов при обработке трифенилкарбинола металлическим натрием не получалось. Диоксановый раствор натрийалкоголята после прохождения через стеклянный фильтр № 2 получается слегка мутным, хотя на фильтр сливается прозрачный раствор. Эта муть имеет коллоидный вид. При нагревании или при стоянии ампулы, в случае небольшой концентрации раствора, эта муть исчезает.

Для того чтобы убедиться в том, что натрийтрифенилкарбинолят является мономером в тех условиях, при которых измеряется его дипольный момент, было проведено измерение молекулярного веса.

Измерение молекулярного веса производилось криоскопическим методом в приборе Бекмана, причем раствор вводился в прибор, продутый сухим, чистым азотом при встречном токе азота. В течение определения точки замерзания раствора в верхнюю часть прибора через боковую трубку подавался сухой азот. Для определения молекулярного веса был взят свежеприготовленный, слегка мутноватый раствор натрийтрифенилкарбинолята. Были получены следующие результаты:

| | |
|---|---|
| Понижение точки замерзания . . . . . . | 0,068° |
| Количество натрийалкоголята, вычисленное по титрованию . . . . . . . | 0,07058 г |
| Вес диоксана . . . . . . . . . . . . . . . | 17,47104 г |
| Молекулярный вес найденный . . . . . | 285,16 |
| Молекулярный вес теоретический . . . . | 282,3 |

Легкая муть в растворе могла дать лишь увеличение вычисленного значения молекулярного веса.

Для проверки был сделан анализ раствора после измерения температуры замерзания:

Вес натрийалкоголята, вычисленный по титрованию . . . . . . . . . . . . . . . . . . . 0,09796 г
Вес диоксана . . . . . . . . . . . . . . . . . . . 23,93757 г
Молекулярный вес, вычисленный по этим данным, равен . . . . . . . . . . . . . . . . 288,86

Трифенилкарбинол, выделенный после разложения водой натрийпроизводного, имел ту же точку плавления, как и исходный образец. Таким образом было установлено, что натрийтрифенилкарбинолят в диоксановом растворе является мономером.

## Измерение дипольных моментов

Результаты измерений в бензоле при 25° С приведены в табл. 2, где $f$ означает молярную долю вещества, $d$ — плотность и $\varepsilon$ — диэлектрическую константу раствора.

Таблица 2

**Измерения в бензоле при 25° С**

| Трифенилкарбинол | | | Трифенилфторметан | | | Трифенилхлорметан | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $f \cdot 100$ | $d$ | $\varepsilon$ | $f \cdot 100$ | $d$ | $\varepsilon$ | $f \cdot 100$ | $d$ | $\varepsilon$ |
| 0 | 0,87261 | 2,2714 | 0 | 0,87272 | 2,2714 | 0 | 0,87267 | 2,2714 |
| 0,1122 | 0,87344 | 2,2774 | 0,02966 | 0,87290 | 2,2733 | 0,1710 | 0,87407 | 2,2826 |
| 0,2308 | 0,87425 | 2,2845 | 0,05910 | 0,87314 | 2,2749 | 0,3396 | 0,87540 | 2,2837 |
| 0,2907 | 0,87465 | 2,2876 | 0,09437 | 0,87340 | 2,2768 | 0,5049 | 0,87676 | 2,3043 |
| 0,3598 | 0,87519 | 2,2910 | 0,17716 | 0,87401 | 2,2811 | 0,6856 | 0,87823 | 2,3157 |
| 0,4954 | 0,87614 | 2,2974 | | | | 0,8420 | 0,87956 | 2,3255 |
| $P_\infty = 147,51$ | | | $P_\infty = 151,78$ | | | $P_\infty = 165,36$ | | |

| Трифенилбромметан | | | Трифенилиодметан | | | Трипаратолилхлорметан | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $f \cdot 100$ | $d$ | $\varepsilon$ | $f \cdot 100$ | $d$ | $\varepsilon$ | $f \cdot 100$ | $d$ | $\varepsilon$ |
| 0 | 0,87264 | 2,2714 | 0 | 0,87265 | 2,2714 | 0 | 0,87273 | 2,2714 |
| 0,0874 | 0,87374 | 2,2780 | 0,0223 | 0,87326 | 2,2732 | 0,1090 | 0,87351 | 2,2811 |
| 0,2612 | 0,87590 | 2,2904 | | $P_\infty = 161,56$ | | 0,2136 | 0,87429 | 2,2902 |
| 0,3944 | 0,87765 | 2,3004 | 0 | 0,87253 | 2,2714 | 0,3286 | 0,87517 | 2,2999 |
| 0,4927 | 0,87894 | 2,3075 | 0,0290 | 0,87323 | 2,2736 | 0,4032 | 0,87570 | 2,3057 |
| 0,6051 | 0,88029 | 2,3158 | | | | 0,4833 | 0,87630 | 2,3132 |
| | | | $P_\infty = 164,42$ | | | | | |
| $P_\infty = 179,92$ | | | Среднее $P_\infty = 162,99$ | | | $P_\infty = 214,32$ | | |

Расчет полной поляризации при бесконечном разбавлении производился по Хедестранду [9].

Измерения растворов трифенилметилнатрия в диоксане при 20° и растворов натрийтрифенилкарбинолята в диоксане при 25° приведены в табл. 3. В этих двух случаях расчет полной поляризации при бесконечном разбавлении производился по формуле:

$$\left(\frac{\varepsilon_{1,2}-1}{\varepsilon_{1,2}+2}\right)\frac{M_1 f_1 + M_2 f_2}{d_{1,2}} = P_1 f_1 + P_2 f_2,$$

где индексы 1, 2 означают раствор, индекс 1 — растворитель, индекс 2 — растворенное вещество.

Дипольные моменты вычислялись по обычной формуле:

$$\mu = 0{,}0127\sqrt{(P_\infty - P_D)T}\cdot 10^{-18},$$

причем деформационная поляризация $P_D$ принималась равной молярной рефракции для $D$-линии натрия.

Таблица 3

**Измерения в диоксане**

Трифенилметилнатрий при 20°

| № опытов | $f\cdot 100$ | $d$ | $\varepsilon$ | $P_\infty$ | $\mu\cdot 10^{18}$ |
|---|---|---|---|---|---|
| I | 0 | 1,03354 | 2,2021 | 24,386 | — |
| | 0,1299 | 1,03454 | 2,2992 | 1116,2 | 7,00 |
| II | 0 | 1,03366 | 2,1972 | 24,330 | — |
| | 0,1210 | 1,03431 | 2,2925 | 1163,6 | 7,16 |
| III | 0 | 1,03366 | 2,1984 | 24,330 | — |
| | 0,1249 | 1,03443 | 2,2960 | 1168,5 | 7,18 |
| Среднее из трех опытов: | | | | 1149,43 | 7,11 |

Трифенилкарбинолят при 25°

| № опытов | $f\cdot 100$ | $d$ | $\varepsilon$ | $P_\infty$ | $\mu\cdot 10^{18}$ |
|---|---|---|---|---|---|
| I | 0 | 1,02833 | 2,2022 | 24,51 | — |
| | 0,0681 | 1,02857 | 2,2046 | 123,34 | 1,43 |
| | 0,0752 | 1,02869 | 2,2059 | 139,62 | 1,69 |
| | 0,0534 | 1,02855 | 2,2046 | 136,70 | 1,64 |
| II | 0 | 1,02800 | 2,2026 | 24,52 | — |
| | 0,1534 | 1,02883 | 2,2099 | 135,07 | 1,62 |
| | 0,1289 | 1,02875 | 2,2093 | 140,57 | 1,70 |
| Среднее из пяти опытов: | | | | 135,06 | 1,62 |

Примечание. Для нестойких веществ точность определения дипольного момента $\pm 0{,}2D$.

## ВЫВОДЫ

1. Измерено 8 дипольных моментов производных трифенилметана: трифенилкарбинола, трифенилфторметана, трифенилхлорметана, трифенилбромметана, трифенилиодметана, трипаратолилхлорметана, трифенилметилнатрия и натрийтрифенилкарбинолята.

2. Определена полярность связи O — Na в натрийтрифенилкарбинолятe. Она равна 1,62 $D$.

3. Найдено, что дипольный момент трифенилметилнатрия в 10 раз больше момента алифатических литийпроизводных.

4. Найдено, что дипольные моменты трифенилкарбинола и галоидопроизводных трифенилхлорметана соответствуют дипольным моментам алифатических производных.

5. Результаты работы еще раз показывают несоответствие так называемой «теории» резонанса экспериментальным данным.

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова
Москва

Поступила
16.II.1953

ЛИТЕРАТУРА

1. C. P. Smyth a. R. W. Dornte. Journ. Amer. Chem. Soc., **53**, 545, 1931.
2. F. Fairbrother, Journ. Chem. Soc., 1945, 503.
3. А. Н. Несмеянов, В. А. Сазонова, Е. И. Васильева, Изв. АН СССР, № 1, 78, 1952.
4. F. F. Blicke, Journ. Amer. Chem. Soc., **46**, 1515, 1924.
5. H. Wieland, Ber., **42**, 3024, 1909.
6. M. Gomberg, Ber. **35**, 1835, 1902.
7. Schlenk, Weickel u. Herzenstein, A., **372**, 17, 1910.
8. M. Gomberg, Ber., **37**, 1627, 1904.
9. Hödestrand, Zs. phys. Chem. (B), **2**, 428, 1929.

# ЭЛЕКТРОДНЫЕ ПОТЕНЦИАЛЫ И КОРРОЗИЯ МОЛИБДЕНА И ВОЛЬФРАМА

*А. Я. Шаталов и И. А. Маршаков*

Ряд причин затрудняет исследование электрохимических свойств молибдена и вольфрама, и до последнего времени сведения об этих важных металлах недостаточны.

Латимер [1] приводит термодинамическим путем рассчитанные стандартные потенциалы:

$$E^{\circ}_{W/WO_2} = -0{,}05,$$
$$E^{\circ}_{Mo/Mo^{+++}} = -0{,}20.$$

Поскольку для молибдена и вольфрама несвойственны обратимые электродные реакции, главным потенциалопределяющим фактором становится концентрация ионов водорода. Известны попытки использовать вольфрам в качестве индикаторного электрода по отношению к водородным ионам. В одной из ранних работ при измерениях применялась нить электрической лампочки [2]. Паркер [3] описал ячейку с W-электродом для автоматического контроля pH в сахароваренном производстве. Было указано, что потенциалы вольфрама стоят в линейной зависимости от pH [4,5]. Однако не всегда доступные учету посторонние влияния вносят искажения, как это было показано И. И. Жуковым и другими авторами [6,7]. Как молибден, так и вольфрам с успехом использовали при потенциометрических титрованиях [8,9]. Их свойства в этом отношении близки к платине. Наименее изучено влияние природы электролита. Г. В. Акимов и Г. В. Кларк измерили потенциалы молибдена в типических электролитах [10]. В работе Крюгера и Каленберга [11] изучено влияние газов на потенциалы молибдена и вольфрама. Кернер [12] измерял потенциалы в $1N$ растворах некоторых электролитов.

Цель настоящего исследования состояла в изучении электрохимического поведения молибдена и вольфрама в широких границах pH буферных растворов. Представляло интерес, кроме того, установить влияние природы электролитов и их концентрации и в связи с тем значением, какое молибден и вольфрам приобрели в качестве легирующих компонентов многих марок сталей и специальных сплавов, получить количественное выражение коррозионной стойкости этих металлов.

В нашем распоряжении находились чистые молибден и вольфрам в виде проволоки диаметром около 2 мм. Для изготовления электродов к концу небольшого отрезка проволоки на вольтовой дуге приваривался кусочек латуни. Он служил местом спая с контактирующим проводником. Эта часть электрода монтировалась для изоляции в патрон из плексигласа. Предварительная подготовка поверхности состояла в тонкой шлифовке, обезжиривании спиртом, после чего электроды некоторое время выдерживались в эксикаторе. Измерения потенциалов производились в течение одних суток после погружения. Мы пользовались потенциометром типа ППТВ. В качестве стандартного служил насыщенный каломельный электрод.

## Потенциал и время

Оба металла принимали со временем все более положительные потенциалы, но скорость этого изменения только в первые моменты после погружения была значительной. Вскоре достигалось состояние, близкое к стационарному, и поэтому мы ограничились продолжительностью опытов в одни сутки. Облагораживание потенциалов за это время составляло 0,15—0,20 V. Бриттон и Додд [5] даже после многодневной экспозиции обнаружили небольшое изменение потенциалов. Все это указывает на замедленность установления стационарного состояния у молибденового и вольфрамового электродов. Присутствие окислителей и более высокая концентрация раствора способствуют тому, что стационарное состояние наступает быстрее.

## Потенциал и pH

Концентрация водородных ионов является главным потенциалопределяющим фактором для молибдена и вольфрама. На рис. 1 показаны основные результаты, полученные с несколькими сериями буферных смесей. Обычно они содержали в качестве добавки хлористый натрий для создания определенной концентрации хлор-ионов.

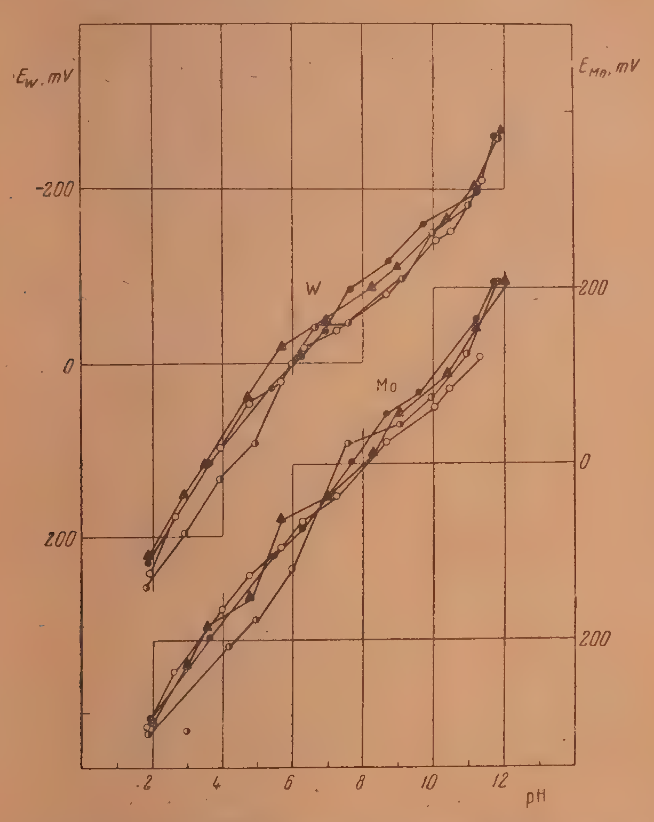



Рис. 1. Установившиеся потенциалы молибдена и вольфрама в буферных растворах с различным содержанием NaCl. Состав буферной смеси 0,04*M* ($H_3BO_3 + CH_3COOH + H_3PO_4$) + + *x*0,2*N* NaOH. Обозначения: ○ — 1,0*N* NaCl; ◑ — 0,1*N* NaCl; ● — 0,01*N* NaCl; ▲ — чистая буферная смесь

Взаимное положение отдельных кривых потенциал — pH не позволяет сделать определенных заключений относительно действия хлор-ионов. Повидимому, существует неширокая полоса, охватывающая собой все семейство этих кривых, которую можно назвать областью необратимых потенциалов. Границы такой полосы, а также кривые потенциал — pH, полученные с тремя различными сериями небуферных растворов, показаны на рис. 2. Небуферные растворы были приготовлены путем смешения хлорида, сульфата и нитрата натрия и соответствующих кислот или этих же солей и щелочи. При переменной величине pH такие растворы обладали одинаковой общей концентрацией анионов $Cl'$, $SO_4''$ или $NO_3'$, равной 0,1 *N*. Кривые потенциал — pH для небуферных растворов в нейтральной части обладали горизонтальным участком. Его положение свидетельствует о том влиянии, какое природа анионов способна оказать

Таблица 1

Электродные потенциалы молибдена и вольфрама по водородной шкале

| Раствор | Mo | W | Условия | Ссылка на литературу |
|---|---|---|---|---|
| 3% NaCl | 0,105 | — | 5-мин. выдержка | [11] |
| | —0,362 | — | Зачистка | |
| 0,1 $N$ HCl | 0,330 | — | 5-мин. выдержка | |
| | —0,092 | — | Зачистка | |
| 0,1 $N$ $HNO_3$ | 0,329 | — | 5-мин. выдержка | |
| | —0,019 | — | Зачистка | |
| 0,1 $N$ NaOH | —0,228 | — | 5-мин. выдержка | |
| | —0,660 | — | Зачистка | |
| 1,0 $N$ KCl | 0,080 | 0,005 | Атм. $O_2$ | [12] |
| | 0,050 | —0,037 | » $H_2$ | |
| | 0,034 | —0,028 | » $N_2$ | |
| 1,0 $N$ HCl | 0,395 | 0,340 | » $O_2$ | |
| | 0,376 | 0,345 | » $H_2$ | |
| | 0,305 | 0,305 | » $N_2$ | |
| 1,0 $N$ KOH | —0,320 | —0,370 | » $O_2$ | |
| | —0,400 | —0,420 | » $H_2$ | |
| | —0,415 | —0,420 | » $N_2$ | |
| 1 $N$ $HNO_3$ | — | 0,311 | | [13] |
| 1 $N$ HCl | — | 0,256 | | |
| 1 $N$ $H_2SO_4$ | — | 0,193 | | |
| 1 $N$ KJ | — | 0,170 | | |
| 1 $N$ $K_2SO_4$ | — | 0,150 | | |
| 1 $N$ KBr | — | 0,026 | | |
| 1 $N$ KCl | — | 0,000 | | |
| 1 $N$ KF | — | —0,045 | | |
| 1 $N$ $NH_4OH$ | — | —0,238 | | |
| 1 $N$ KOH | — | —0,315 | | |
| 1 $N$ NaOH | — | —0,315 | | |

на электродные потенциалы молибдена и вольфрама. Более отрицательные потенциалы наблюдались в присутствии хлор-ионов, наиболее положительные — в присутствии нитрат-ионов. Различие между отдельными кривыми потенциал — pH исчезает, когда pH раствора больше 10 или меньше 5.

## Потенциалы в растворах нейтральных солей и влияние анионов

С целью выяснения роли анионов были взяты 20 растворов различных электролитов в пределах концентрации от 0,0001 до 1,0 $N$, в том числе: NaCl; KCl; $CaCl_2$; KBr; NaF; $Na_2SO_4$; $NiSO_4$; $CuSO_4$; $NaNO_3$; $NaCO_3$; $Na_2HPO_4$; $K_2Cr_2O_7$; $(NH_4)_2S_2O_8$; $K_3Fe(CN)_6$; $Na_2SO_3$; Na-цитрат. Кроме того, проводились измерения с растворами соляной, серной и азотной кислот и едкого натра. Опытные данные в виде кривых потенциал — lg$N$, где $N$ — нормальность растворов, показаны на рис. 3 и 4. Они образуют пучки, расходящиеся при более высоких концентрациях. Смотря по тому каковы индивидуальные свойства и концентрация ионов, находящихся в растворе, молибден и, в особенности, вольфрам способны принимать весьма различные потенциалы. Разница между крайними достигнутыми значениями потенциалов молибдена около 0,8 V, а у вольфрама — до 1 V.

## Поляризационные измерения

Как известно, во многих случаях необратимые потенциалы металлов стоят в зависимости от анодной поляризации, сопровождающей коррозионные процессы. О масштабе влияния этого фактора в случае молибдена и

вольфрама можно судить по рис. 5, где помещены кривые анодной поляризации. Эти кривые были сняты при трех различных значениях pH = 1,7 и 13 в растворах 0,1 $N$ NaCl. Анодная поляризация молибдена и вольфрама довольно велика в кислых и нейтральных растворах и заметно убывает в щелочных.

## Коррозионные испытания

Судя по общим физико-химическим свойствам молибдена и вольфрама, следует ожидать понижения коррозионной стойкости в щелочных растворах. На это имеются также указания в литературе [13].

Действие щелочных растворов на молибден и вольфрам обнаруживается уже визуально. Полированная поверхность вольфрама тускнеет после суточного пребывания в растворе нормальной щелочи. Молибден в этих

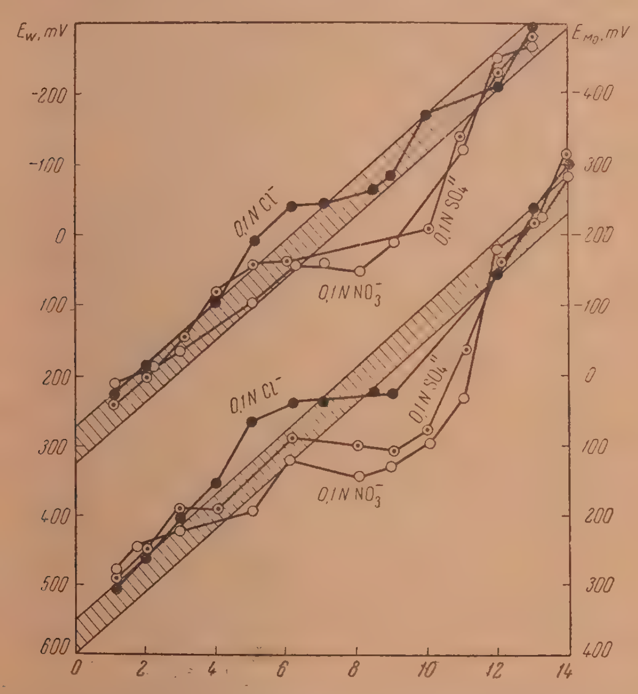



Рис. 2. Область необратимых потенциалов молибдена и вольфрама и кривые потенциал — pH небуферных растворов

условиях покрывается блестящей черной пленкой, легко снимающейся механическим путем. Для того чтобы получить количественную характеристику коррозионной стойкости, определялись потери веса образцов или же объем кислорода, поглощенного при коррозии. В этом последнем случае применялся прибор, описанный в работе Г. В. Акимова и И. Л. Розенфельда [14].

Коррозионные потери молибдена и вольфрама в однонормальной щелочи мало различались между собой. В среднем коррозия достигала 10—14 мг/дм² в день. Интересно было сравнить коррозионные потери, полученные прямым весовым определением, с теми данными, какие получаются при пересчете на металл количества связанного кислорода. Мы исходили из того предположения, что в ходе коррозии образуются окислы $Mo_2O_3$ и $WO_2$. Такое сопоставление сделано в табл. 2.

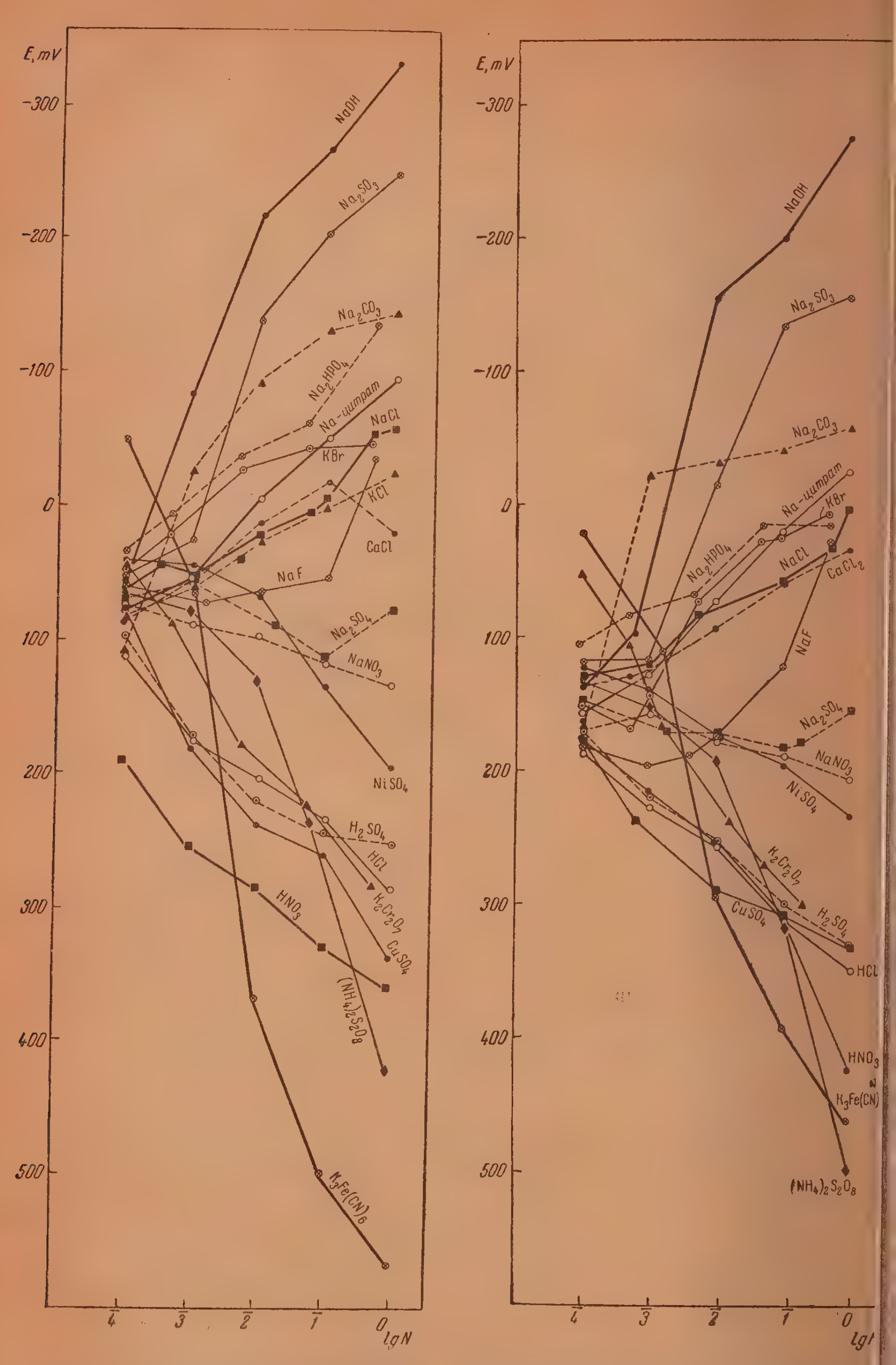



Рис. 3. Установившиеся электродные потенциалы вольфрама в растворах электролитов. Средние из 6 измерений (через 24 часа после погружения)

Рис. 4. Установившиеся электродные потенциалы молибдена в растворах электролитов. Средние из 6 измерений (через 24 часа после погружения)

Таблица 2

**Коррозионные потери молибдена и вольфрама**

| Металл | Количество поглощенного кислорода, микромоли на дм² в день | Скорость коррозии в мг/дм² в день | |
|---|---|---|---|
| | | вычислено по объему поглощенного кислорода | найдено прямым весовым путем |
| Молибден . . . . . | 112 | 14 | 11 |
| Вольфрвм . . . . . | 110 | 19 | 14 |

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Приведенные данные свидетельствуют о том, что не существует вполне строгого соответствия между потенциалами молибдена и вольфрама и величиной pH. Отдельные кривые потенциал — pH для различных буферных растворов, переплетаясь между собою, образуют область необратимых потенциалов в виде неширокой полосы. Ее наклон в среднем достигает 0,045 V на единицу pH. Учитывая это, можно представить потенциалы Mo- и W-электродов в следующем виде:

$$E_{Mo} = \left|\begin{matrix}0{,}35\\0{,}40\end{matrix}\right| - 0{,}045pH;$$

$$E_{W} = \left|\begin{matrix}0{,}28\\0{,}33\end{matrix}\right| - 0{,}045pH.$$

Кривые потенциал — pH для небуферных растворов образуют две ветви в кислых и щелочных растворах. В нейтральной области их разделяет пологий почти горизонтальный участок, протяженность которого, как показано на рис. 2, достигает нескольких единиц pH. Интересно отметить, что подобные изломы кривых потенциал — pH наблюдаются также на примерах других электродов с преобладающей металлоокисной функцией, в частности, у сурьмы [15] и висмута [16]. Наличие этих изломов может быть объяснено изменением направления диссоциации гидроокиси металла, если она обладает амфотерными свойствами. В случае металлоокисного электрода в кислых и щелочных средах потенциалы обусловлены равновесиями

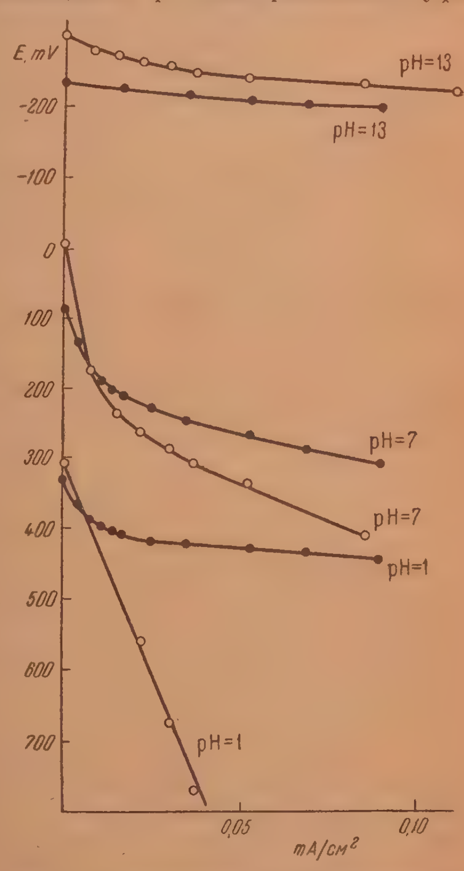



Рис. 5. Кривые анодной поляризации молибдена и вольфрама в 0,1N NaCl при различных значениях pH: ○ — вольфрам; ● — молибден

$$M(OH)_2 + 2H^+ \rightleftarrows M^{++} + 2H_2O,$$

$$M(OH)_2 + 2OH' \rightleftarrows MO_2'' + 2H_2O.$$

В том и другом случае электродные потенциалы стоят в линейной зависимости от pH

$$E = E^{\circ}_{кисл} - 0{,}06\ pH,$$

$$E = E^{\circ}_{щел} - 0{,}06\ pH.$$

но постоянные $E^{0}_{кисл}$ и $E^{0}_{щел}$ имеют различные значения, и обе ветви кривой потенциал — pH не совпадают между собою.

Направление диссоциации амфотерной гидроокиси изменяется при переходе изоэлектрической точки, и с этим должен быть связан переход от одной формы зависимости потенциалов от pH к другой. При установлении стационарного потенциала в тонком слое жидкости, окружающем электрод, легко могут произойти изменения pH по мере насыщения раствора гидроокисью металла. Этому способствует применение небуферных растворов и отсутствие перемешивания. Очевидно, стационарный потенциал тогда уже не будет соответствовать pH исходного раствора, и на кривой мы получим горизонтальный участок во всем интервале pH, в котором возможно такое насыщение гидроокисью приэлектродного слоя.

Электродные потенциалы, вне зависимости от первоначального pH, принимают на этом участке более или менее постоянные значения. Однако они в сильной степени подвержены различным случайным колебаниям и плохо воспроизводимы. В буферных растворах, где условия сдвига pH менее благоприятны, на кривых потенциал — pH вместо горизонтальных участков обнаруживаются небольшие изломы, несколько более отчетливо выраженные в растворах с малым содержанием хлор-ионов.

Мы видим, что электродные потенциалы даже у таких устойчивых металлов, как молибден и вольфрам, до известной степени обусловлены течением коррозионных процессов, несмотря на их ничтожную интенсивность. Существенным результатом этих процессов является резкое искажение металлокисной электродной функции молибдена и вольфрама.

Потенциалы этих металлов занимают промежуточное положение между потенциалами катодного восстановления кислорода и потенциалами окисного электрода. Они очень заметно смещены в положительную сторону от последних. Величина такого сдвига, т. е. анодная поляризация, оказывается не одинаковой в кислых и щелочных растворах. По этой причине наклон кривых потенциал — pH отличается от теоретического, достигая примерно лишь $^2/_3$ его величины.

Рис. 6 представляет слева диаграмму потенциал — pH, справа поляризационную диаграмму для кислого (pH = 1), нейтрального (pH = 7) и щелочного (pH = 13) растворов. При построении диаграммы было принято, что начальные анодные потенциалы $E^{0}_{а,1}$; $E^{0}_{а,7}$; $E^{0}_{а,13}$ представляют собою потенциалы окисного электрода и определяются положением прямой *ab* левой диаграммы. Начальные катодные потенциалы $E^{0}_{к,1}$; $E^{0}_{к,7}$; $E^{0}_{к,13}$, как потенциалы восстановления кислорода, определяются положением прямой *cd*. $E_{ст.1}$; $E_{ст.7}$; $E_{ст.13}$ — опытным путем измеренные стационарные потенциалы. Обе диаграммы поясняют основные особенности электрохимического и коррозионного поведения вольфрама (а, следовательно, также и молибдена) — линейную зависимость от pH в области необратимых потенциалов с наклоном, равным 0,045, промежуточное положение этой области на диаграмме потенциал — pH и, с другой стороны, характерную форму кривой коррозии с подъемом в наиболее щелочных растворах.

Помимо pH важным фактором электродных потенциалов является природа и концентрация электролита. Необратимые потенциалы молибдена и вольфрама обнаружили четыре формы концентрационной зависимости.

В растворах NaOH, $Na_2CO_3$ и $Na_2HPO_4$ при увеличении концентрации потенциалы очень сильно разблагораживались. В растворах хлоридо

ромидов и фторидов наблюдалось сравнительно слабое разблагоражиание.

К третьей группе принадлежат нитраты и сульфаты, в растворах котоых происходило небольшое облагораживание потенциалов. Окислители $K_2Cr_2O_7$, $(NH_4)_2S_2O_8$, $HNO_3$ сообщали наиболее высокие положительные отенциалы. Тот же результат был получен с растворами $HCl$, $H_2SO_4$, $uSO_4$. Существуют различные причины влияния концентрации электроита на потенциалы молибдена и вольфрама. Оба металла обладают ясно

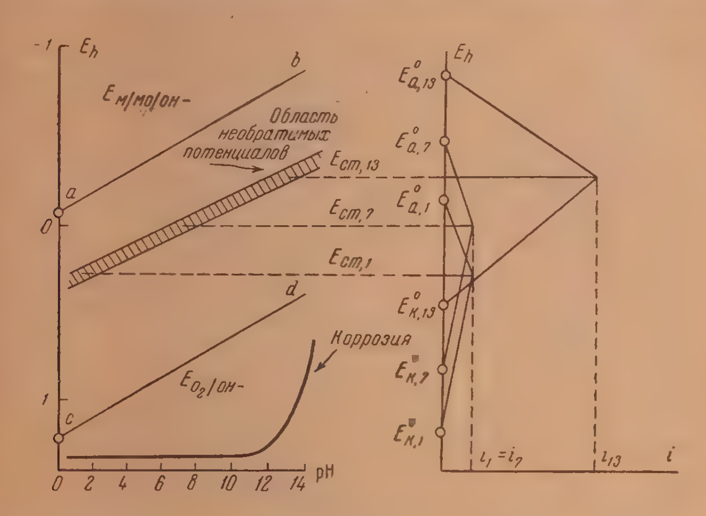



**Рис. 6. Поляризационная диаграмма и область необратимых потенциалов для вольфрамового электрода**

ыраженной металлоокисной функцией и потому реагируют на изменение ислотности или щелочности раствора. Действие галоидных ионов и окисителей связано с процессами комплексообразования или же с изменением прочности окисной пленки. По мере уменьшения концентрации все ривые $E$ — $\lg N$ стремятся сойтись в одной точке — у вольфрама около .05 V, у молибдена около 0,15 V по водородной шкале.

Обратимся к вопросу о коррозионной стойкости молибдена и вольфрама. ванс [17] воспроизводит в небольшой таблице коррозионные потери осле часового воздействия горячих 10%-ных растворов кислот. Коррозия олибдена в соляной и серной кислотах достигает 1,5 мг/дм², у вольфрама — коло 1,0 мг/дм². Более агрессивно действующая азотная кислота привоит к потерям порядка 1800 мг/дм² для молибдена и 60 мг/дм² для вольфрама. огласно данным справочника В. П. Батракова [18] молибден предтавляет металл, уступающий по своей стойкости вольфраму.

Для характеристики коррозионного поведения, помимо этих данных, редставляет интерес полная диаграмма коррозия — pH. Несколько тиов таких диаграмм выведено в работе Г. В. Акимова и И. Л. Розенфельда 19], но молибден и вольфрам не подошли ни к одному из числа четырех ипов таких диаграмм, указанных этими авторами. Отличительная особенность молибдена и вольфрама — практически полная стойкость в ислых и нейтральных средах и повышение коррозии в сильно щелочных — ребует введения нового типа диаграммы коррозия — pH, как это было редложено одним из нас [16]. Схематически кривая коррозия — pH ля вольфрама и молибдена показана на рис. 6. Более сильную коррозию ри переходе к сильно щелочным средам обуславливает понижение анодой поляризации.

## ВЫВОДЫ

1. Проведены систематические измерения электродных потенциало молибдена и вольфрама в буферных растворах с различным содержание хлор-ионов. Показано, что необратимые потенциалы молибдена и воль фрама, независимо от присутствия хлор-ионов, приближенно следую линейной зависимости от pH и могут быть охвачены уравнениями:

$$E_{Mo} = \begin{vmatrix} 0,35 \\ 0,40 \end{vmatrix} - 0,045\,pH; \quad E_W = \begin{vmatrix} 0,28 \\ 0,33 \end{vmatrix} - 0,045\ \ pH.$$

2. Молибден и вольфрам по своим свойствам приближаются к металл окисным электродам с большим сдвигом стационарных потенциало в положительную сторону. Последние занимают промежуточное полож ние между равновесными потенциалами металлокисного и кислородног электродов. Искажения металлокисной функции молибдена и вольфрам проявляются, кроме того, в понижении наклона кривых потенциал – pH, составляющего около $^2/_3$ теоретического.

3. Изучено электрохимическое поведение молибдена и вольфрам в 20 различных электролитах, установлены четыре формы кривы $E - \lg N$. Главное влияние на потенциалы молибдена и вольфрама оказываю анионы раствора. Причинами такой зависимости служат: а) изменение pl раствора вследствие гидролиза или же за счет диссоциации электролит б) образование комплексных ионов; в) пассивирование поверхности пр действии окислителей.

4. Сняты кривые анодной поляризации в растворах хлористого натри при различных pH и показано большое снижение анодной поляризаци в щелочных растворах.

5. Проведены количественные испытания коррозионной стойкос молибдена и вольфрама весовым и объемным методами. Путем сопоставл ния прямых коррозионных потерь с величинами, рассчитанными по объем поглощенного кислорода, найдено близкое соответствие между теми другими, если в основу расчета положить первоначальное окисление моли дена и вольфрама до $MoO_3$ и $WO_2$.

Воронежский
Государственный университет

Поступила
19.II.1953

ЛИТЕРАТУРА

1. W. Latimer, The Oxidation States of Elements and their Potential in Aqueons S lutions, Oxford, 1938.
2. H. Baulis, Ind. Eng. Chem., 15, 852, 1923.
3. H. Parker, Ind. Eng. Chem., 17, 637, 737, 1925.
4. A. L. Holven, Ind. Eng. Chem. 21, 935, 1929.
5. H. Britton a. E. Dodd, Journ. Chem. Soc., 829, 1931.
6. И. И. Жуков и Ю. А. Болтунов, Журн. общ. химии, 3, 410, 1932.
7. R. T. Balch a. H. S. Paine, Ind. Eng. Chem., 20, 348, 1928.
8. И. Кольтгоф и Н. Фурман, Потенциометрическое титрование, ОНТ 1935.
9. X. Бриттон, Водородные ионы, ОНТИ, 1936.
10. Г. В. Акимов и Г. Б. Кларк, Труды II конф. по коррозии металлов, т. 33, 1943.
11. A. Kruger, a. L. Kahlenberg, Trans. Elektroch. Soc., 38, 107, 1930.
12. E. Koerner, Trans. Elektroch. Soc. 31, 221, 1917.
13. H. Uhlig, The corrosion Handbook, стр. 252, 330, 1948.
14. Г. В. Акимов и И. Л. Розенфельд, ДАН, 26, 456, 1940.
15. A. R. Tourky, a. A. A. Mousa, Journ. Chem. Soc. (London), 752, 756, 1948.
16. А. Я. Шаталов, ДАН, 86, 775, 1952.
17. Ю. Р. Эванс, Коррозия, пассивность и защита металлов, Металлургиз 1941, стр. 479.
18. В. П. Батраков, Коррозия конструкционных материалов в агрессивных с дах, Оборонгиз, 1952.
19. Г. В. Акимов и И. Л. Розенфельд, Влияние концентрации водородн ионов на коррозию и электродный потенциал металлов, Сборник «Исследова в области электрохимического и коррозионного поведения металлов и сплав Оборонгиз, 1950, стр. 201.

# ) КИНЕТИКЕ ТЕМНОВОЙ РЕАКЦИИ ХЛОРОВОДОРОДНОЙ СМЕСИ И КРИТИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ ЕЕ ВОСПЛАМЕНЕНИЯ

*А. И. Розловский*

## Кинетика реакции при равновесной диссоциации хлора

Одним из наиболее интересных объектов цепной кинетики является взаимодейтвие хлора с водородом. Механизм этой реакции относится к числу наиболее детально азработанных и послужил базой создания теории неразветвленных цепных реакций. 'сновным объектом исследования была фотохимическая реакция, изучение котоой позволило получить достаточно подробные количественные данные об отдельных тадиях процесса, изложенные в монографии Н. Н. Семенова «Цепные реакции» [1].

Большой принципиальный интерес представляет сопоставление имеющихся в наем распоряжении сведений о механизме реакции, кинетики темновой реакции и криических условий самовоспламенения хлороводородной смеси, изученных А. В. Загуиным [2], поскольку результаты трех различных методов исследования этого объекта е зависимы друг от друга. Такому сопоставлению способствует сравнительно простой механизм процесса с неразветвленными цепями. Поскольку изменения механизма еакции при высоких температурах в области критических условий могут иметь место ишь при допущении «энергетических» цепей, отвергаемых современной теорией, восламенение, безусловно, имеет тепловую природу, и результаты кинетических исследоаний вполне пригодны для экстраполяции и вычисления его критических условий етодами теории Д. А. Франк-Каменецкого [3].

Как известно, начальными активными центрами являются атомы хлора. В темовом процессе их единственным источником может быть термическая диссоциация лора. В последующем развитии цепи:

$$Cl + H_2 = HCl + H, \quad (1)$$

$$H + Cl_2 = HCl + Cl; \quad (2)$$

ервая из этих реакций является медленной определяющей стадией и требует нергию активации в 6 ккал/моль.

Еще Моррис и Пиз [4] высказали весьма плодотворную идею, согласно оторой зарождение активных центров связано с равновесной диссоиацией хлора, концентрация атомов которого благодаря этому обстояльству может быть точно определена*. Условие равновесной диссоциации лора определяет кинетические закономерности реакции.

Скорость реакции (1) $w_I$ равна

$$w_I = k_1 n_{Cl} n_{H_2}, \quad (3)$$

е $k_1$ — константа скорости реакции (1), $n_i$ — концентрация $i$-того компоента, которую мы будем измерять числом молекул (атомов) в единице бъема. Ввиду того что

$$n_{Cl} = k_{Cl_2} \sqrt{n_{Cl_2}}, \quad (4)$$

е $k_{Cl_2}$ — константа диссоциации хлора, а скорость реакции (2) велика,

* Аналогичные представления были еще ранее развиты для объяснения кинеки взаимодействия брома с водородом [1].

суммарная скорость реакции $w$ равна

$$w = 2w_{\text{I}} = \frac{dn_{\text{HCl}}}{dt} = -2\frac{dn_{\text{H}_2}}{dt} = 2k_{\text{Cl}_2}k_1 n_{\text{H}_2}\sqrt{n_{\text{Cl}_2}}, \quad (5)$$

где $t$ — время. Таким образом при равновесной диссоциации реакция имеет половинный порядок по хлору и первый по водороду.

Полагая, что вероятностный фактор реакции (1) равен единице, и принимая для нее эффективный поперечник $\sigma = 2{,}5 \cdot 10^{-8}$ см, а среднюю скорость молекул при $T = 550°$ $v = 2{,}2 \cdot 10^5$ см/сек., находим

$$k_1 = 6{,}1 \cdot 10^{-10} e^{-6000/RT}. \quad (6)$$

Используя значения констант диссоциации хлора по Льюису и Эльбе [5], мы нашли, что в интервале 400—700° K можно считать

$$k_{\text{Cl}_2} = 2{,}1 \cdot 10^{12} e^{-28650/RT}, \quad (7)$$

откуда

$$w = 2{,}5 \cdot 10^3 e^{-34650/RT} n_{\text{H}_2}\sqrt{n_{\text{Cl}_2}}. \quad (8)$$

Таким образом эффективное значение энергии активации оказываетс[я] равным 34,7 ккал/моль.

Предположение о равновесной диссоциации хлора позволяет объясни[ть] наблюдаемые закономерности и абсолютные значения скорости реакции, н[е] прибегая ни к каким дополнительным предположениям о ее кинетике.

Насколько обосновано предположение о равновесной диссоциаци[и] хлора, позволяют судить следующие соображения. Как известно, пр[и] протекании неразветвленной цепной реакции при отсутствии внешни[х] источников активации (например, света) концентрация одного из акти[в]ных центров не может превысить равновесную. Очевидно также, что кон[]центрация атомов хлора может быть меньше равновесной только за сче[т] указанной начальной задержки установления равновесного состояния [и] за счет реакций обрыва цепи.

Эти обстоятельства следуют из того факта, что реакции продолжени[я] цепи не связаны с расходованием и образованием активных центро[в]. Поэтому скорости рекомбинации атомарного хлора и на поверхности, [и] в объеме для реагирующей и нереагирующей смесей хлора равны и должн[ы] в равной степени отвечать равновесной диссоциации, если она успева[ет] осуществиться. Следовательно, реакции обрыва цепей, понижающие ко[н]центрацию активных центров по сравнению с равновесной, могут бы[ть] связаны только с взаимодействием обоих активных центров с примесям[и] и рекомбинацией атомарного водорода.

Поскольку концентрация атомарного водорода вследствие больш[ой] скорости реакции (2) невелика, можно полагать, что заметное понижен[ие] концентрации атомарного хлора, а с нею и скорости реакции, долж[но] быть связано только с действием активных примесей, и что в достаточ[но] чистых смесях должна осуществляться равновесная диссоциация хлор[а].

Сходные соображения могут быть развиты и при протекании других н[е]разветвленных цепных реакций.

Проверка механизма реакции может быть произведена на основании резу[ль]татов опытов А. М. Маркевича [6], которые пригодны для пересчета, хотя авт[ор] ставил перед собой отличные от наших задачи. Измеряя разность температур в цен[тре] и у стенок цилиндрического нагретого сосуда, содержащего реагирующую хлор[...]

одородную смесь, А. М. Маркевич пришел к выводу о том, что реакция является гомогенной и цепной, причем зарождение цепей имеет место только на стенке реакционного сосуда. При значительных добавках кислорода и сокращении длины цепи реакция окализуется у поверхности.

Одновременно с распределением температур А. М. Маркевич определял и количество прореагировавшего вещества, что делает возможной элементарную обработку го данных. К сожалению, ставя перед собой иные задачи, А. М. Маркевич в большинтве случаев проводил реакцию до израсходования 70—90% реагирующих веществ, то снижает точность приводимых ниже вычислений, которая все же остается достаочной для получения определенных выводов о механизме реакции.

Поскольку объектом исследования А. М. Маркевича была стехиометрическая смесь, полагая в уравнении (5) $n_{H_2} = n_{Cl_2}$ и интегрируя, получаем

$$\alpha = \frac{n_{H_2}}{n^0_{H_2}} = \frac{1}{\left(k_w \sqrt{n^0_{H_2}}\, t + 1\right)^2}, \tag{9}$$

где $n^0_{H_2}$ — начальная концентрация водорода,

$$k_w = \frac{1}{2} k_{Cl_2} k_{I} = 6{,}3\cdot 10^2 e^{-34650/RT}, \tag{10}$$

откуда

$$k_w = \frac{\sqrt{1/\alpha} - 1}{\sqrt{n^0_{H_2}}\, t}. \tag{9a}$$

В табл. 1 приведены результаты нашего пересчета данных А. М. Маркевича. В столбце 5 даны экспериментальные значения $k_{w\,(\text{эксп})}$, вычисленные по уравнению (9а), в столбце 6 —рассчитанные по уравнению (10) — $k_{w\,(\text{выч})}$, в столбце 7 — их отношение.

Из табл. 1 следует, что при постоянной температуре (583° К) величина $k_{w\,(\text{эксп})}$ сохраняет удовлетворительное постоянство в интервале изменения

Таблица 1

**Кинетика темновой реакции стехиометрической хлороводородной смеси по данным А. М. Маркевича**

| T°, K | p, ата | t(сек.) | α | $k_{w(\text{эксп})}\cdot 10^{12}$ | $k_{w(\text{выч})}\cdot 10^{12}$ | $\frac{k_{w(\text{выч})}}{k_{w(\text{эксп})}}$ | η |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 542 | 0,1369 | 1560 | 0,254 | 0,654 | 6,68 | 10,2 | 1,28 |
| 543 | 0,1369 | 1560 | 0,274 | 0,606 | 7,04 | 11,6 | 1,28 |
| 562 | 0,1132 | 960 | 0,114 | 2,37 | 21,1 | 8,9 | 1,02 |
| 563 | 0,0813 | 600 | 0,337 | 1,65 | 22,2 | 13,5 | 1,54 |
| 564 | 0,1132 | 960 | 0,117 | 2,33 | 23,4 | 10,1 | 1,05 |
| 583 | 0,0308 | 300 | 0,274 | 6,89 | 64,5 | 9,3 | 1,25 |
| 583 | 0,0382 | 300 | 0,310 | 5,40 | 64,5 | 11,9 | 1,37 |
| 583 | 0,0515 | 360 | 0,179 | 6,64 | 64,5 | 9,7 | 1,14 |
| 583 | 0,0596 | 420 | 0,108 | 7,94 | 64,5 | 8,2 | 1,02 |
| 583 | 0,0816 | 300 | 0,250 | 4,63 | 64,5 | 13,9 | 1,28 |
| 583 | 0,0813 | 600 | 0,081 | 5,86 | 64,5 | 11,0 | 0,97 |
| 583 | 0,0837 | 600 | 0,074 | 6,14 | 64,5 | 10,5 | 0,99 |
| 583 | 0,1170 | 600 | 0,062 | 5,85 | 64,5 | 11,0 | 0,96 |
| 604 | 0,0554 | 300 | 0,093 | 13,10 | 180 | 13,2 | 1,03 |
| 605 | 0,0815 | 600 | 0,005 | 31,1 | 190 | 6,2 | 0,93 |
| 608 | 0,0553 | 300 | 0,021 | 34,1 | 224 | 6,8 | 0,92 |
| 624 | 0,0212 | 240 | 0,015 | 34,4 | 455 | 5,6 | 0,89 |
| 644 | 0,0104 | 130 | 0,127 | 57,1 | 1088 | 18,8 | 1,09 |
| 645 | 0,0102 | 130 | 0,139 | 53,2 | 1147 | 21,4 | 1,11 |
| 649 | 0,0130 | 130 | 0,141 | 47,1 | 1341 | 28,7 | 1,10 |

давления в 3,8 раза и времени реакции в 2 раза. Отношение $\frac{k_{w(\text{выч})}}{k_{w(\text{эксп})}}$ не обнаруживает систематического изменения в широком интервале изменения условий опыта. На рис. 1 результаты вычисления представлены в координатах $\lg k_{w(\text{эксп})} - \frac{1}{T}$.

Учитывая указанную выше малую точность результатов, следует признать, что точки вполне удовлетворительно укладываются на прямую. Вычисленное по ней эффективное значение энергии активации $A_{\text{эфф}}$ составляет 35,4 ккал/моль, в лучшем согласии с теоретическим значением $A_{\text{эфф}} = 34{,}7$ ккал/моль, чем это можно было ожидать от таких сравнительно грубых измерений.

Сопоставление абсолютных значений $k_{w\,(\text{выч.})}$ и $k_{w\,(\text{эксп})}$ показывает, что экспериментальные значения систематически ниже вычисленных, причем, ввиду малой точности опытов (особенно при максимальных температурах), их отношение можно считать постоянным и равным примерно 10. Такое расхождение при вычислении абсолютных значений скорости реакции нельзя считать значительным, учитывая произвольность избранного значения $\sigma$ и возможные неточности при вычислении эффективной энергии активации. Как известно, вычисление абсолютных величин скорости реакции при ошибочности исходных предпосылок дает расхождение на много порядков.

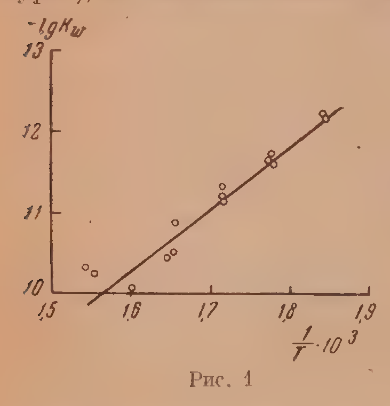



Рис. 1

Все изложенное дает основания полагать, что при темновой реакции хлороводородной смеси в условиях опыта А. М. Маркевича (а это обычные условия) осуществляется равновесная диссоциация хлора. В соответствии с выводами А. М. Маркевича реакция оказывается гомогенной.

Хотя почти точное совпадение вычисленного и экспериментального значений $A_{\text{эфф}}$ и следует признать случайным, большой ошибки при вычислении этой величины для реакции с равновесной диссоциацией допустить нельзя. Концентрация атомарного хлора вычисляется по вполне достоверным и точным термодинамическим характеристикам, энергия же активации реакции (1) мала по сравнению с энергией диссоциации хлора, и даже заметные погрешности в ее определении мало сказываются на величине $A_{\text{эфф}}$.

Рассмотрим, можно ли объяснить кинетические закономерности и абсолютные скорости реакции хлороводородной смеси простым бимолекулярным механизмом. Мы вычислили константы скорости реакции, соответствующие второму порядку, для результатов опытов А. М. Маркевича. Температурный коэффициент этих констант скорости дает энергию активации около 45 ккал/моль.

В то же время абсолютные значения скорости реакции при бимолекулярном механизме и вероятностном факторе, равном единице, требуют для своего объяснения в различных условиях опыта энергию активации от 24,1 до 28,6 ккал/моль (при $\sigma = 2{,}5\cdot10^{-8}$ см; $v = 2{,}2\cdot10^{5}$ см/сек.). Вычисленные обоими методами значения энергии активации не только существенно отличны между собой, но и неубедительны по абсолютному значению, так как энергия активации бимолекулярной реакции $H_2 + Cl_2$ вряд ли может быть меньше энергии диссоциации наименее прочной молекулы —хлора и энергии активации для бимолекулярной реакции $H_2 + J_2$ (44 ккал/моль). Приведенное вычисление нам представляется более

бедительным доказательством цепного механизма реакции, чем рассуждения А. М. Маркевича.

Как видно из результатов опытов А. М. Маркевича, хлористый водород, даже в больших концентрациях, не оказывает заметного тормозящего действия на реакцию, вопреки имеющимся в литературе указаниям на существование такого эффекта. Этот факт находится в соответствии с механизмом реакции, определяемым равновесной диссоциацией, поскольку при этом замена активных центров по реакции, обратной (1), несущественна.

Добавки кислорода, как известно, сильно тормозящего реакцию хлороводородной смеси, понижают концентрацию атомарного хлора до определенного квазистационарного значения, определяемого равенством скоростей его образования и расходования. В соответствие с этим распространение уравнения (6) на результаты опытов А. М. Маркевича с кислородсодержащими смесями $H_2 + Cl_2$ показывает, что эффективное значение $k_w$ для смеси 30% $O_2$ + 70% $H_2 + Cl_2$ уменьшается примерно в 10 раз по сравнению с бескислородной.

## Разность температур в реакционном сосуде

Рассмотрим, как связаны между собой кинетика реакции с разностью температур по оси сосуда и на его стенке $\Delta T$. Будем определять эту величину по уравнению для стационарного распределения температур в цилиндрическом сосуде с равномерным по всему объему тепловыделением

$$\Delta T = \frac{wqr^2}{4\lambda}, \tag{11}$$

где $q$ — тепловой эффект реакции на 1 молекулу HCl, $\lambda$ — средний коэффициент теплопроводности реагирующей смеси, $r$ — радиус сосуда. А. М. Маркевич пользуется аналогичным выражением, не указывая на стационарность температурного поля. Полагая, что теплопроводность реагирующего газа, существенно меняющаяся за время опыта, зависит от состава по линейному закону, запишем для стехиометрической смеси *

$$\lambda = \frac{\lambda_{H_2} + \lambda_{Cl_2}}{2}\alpha + \lambda_{HCl}(1-\alpha) = \lambda_{HCl} + \frac{1}{2}(\lambda_{H_2} + \lambda_{Cl_2} - 2\lambda_{HCl})\alpha. \tag{12}$$

Из уравнений (5), (10) и (9а) следует, что для стехиометрической смеси

$$w = \frac{4k_w\sqrt{(n^0_{H_2})^3}}{(k_w\sqrt{n^0_{H_2}}\,t+1)^3}. \tag{13}$$

Используя значения $\alpha$ и $w$ из уравнений (9) и (13), находим из (11) и (12)

$$\frac{1}{k'}(k't+1)[E(k't+1)^2+1] = \frac{B}{\Delta T}, \tag{14}$$

где

$$k' = k_w\sqrt{n^0_{H_2}}, \qquad E = \frac{2\lambda_{HCl}}{\lambda_{H_2} + \lambda_{Cl_2} - 2\lambda_{HCl}}, \qquad B = \frac{2qr^2n^0_{H_2}}{\lambda_{H_2} + \lambda_{Cl_2} - 2\lambda_{HCl}}.$$

А. М. Маркевич приводит результаты измерения величины $\Delta T$ в различные моменты времени для одного из своих опытов со стехиометрической

---

* В работе В. И. Кокочашвили [7] приводится другая, используемая ниже эмпирическая формула для теплопроводности смеси двух газов, сильно отличающихся по молекулярному весу. На примере смеси $H_2$+$O_2$ можно считать, что эта формула действительно даст несколько лучшие результаты, однако ее применение в вычислениях этого раздела связано с большими осложнениями, и мы считаем возможным пренебречь небольшой погрешностью, вносимой таким упрощением.

смесью. Обработка этих данных * показывает, что величина $Z = \Delta T (k't+1)/[E(k't+1)^2+1]$, которая согласно (14) должна сохранять постоянное значение $Bk'$, медленно уменьшается за время опыта (табл. 2).

Таблица 2

**$T = 583°$K, $p = 0{,}0813$ ата**

| $t$ (сек.) | 15 | 24 | 30 | 42 | 56 | 71 | 79 | 89 | 98 | 1[illegible] |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $\Delta T$, °K | 0,688 | 0,660 | 0,630 | 0,577 | 0,520 | 0,465 | 0,437 | 0,410 | 0,382 | 0,354 |
| $Z$ | 0,938 | 0,947 | 0,935 | 0,924 | 0,886 | 0,858 | 0,839 | 0,828 | 0,806 | 0,770 |
| $t$ (сек.) | 120 | 135 | 152 | 170 | 190 | 218 | 245 | 285 | 342 | 430 |
| $\Delta T$, °K | 0,326 | 0,298 | 0,270 | 0,242 | 0,214 | 0,186 | 0,159 | 0,131 | 0,103 | 0,075 |
| $Z$ | 0,766 | 0,751 | 0,738 | 0,719 | 0,694 | 0,682 | 0,666 | 0,631 | 0,621 | 0,623 |
| $t$ (сек.) | 505 | 550 | | | | | | | | |
| $\Delta T$, °K | 0,061 | 0,047 | | | | | | | | |
| $Z$ | 0,653 | 0,580 | | | | | | | | |

Для приведенного опыта $Bk' = 0{,}919$ в хорошем согласии с начальными значениями величины $Z$. Ее дальнейшее уменьшение, очевидно, связано с неточностью уравнения (12) и погрешностью в определении $k_w$.

Основной критерий работы А. М. Маркевича $\int \Delta T dt$ также легко может быть вычислен при помощи наших кинетических уравнений. Из (14) следует.

$$\int_0^t \Delta T dt = \frac{B}{2} \ln \frac{(k't+1)^2}{E(k't+1)^2+1}. \quad (15)$$

Равенство (15) удовлетворительно оправдывается для всех опытов А. М. Маркевича с бескислородными смесями, как это видно из столбца 8 табл. 1, в которой даны значения

$$\gamma = \frac{\int_0^t \Delta T dt}{\frac{B}{2} \ln \frac{(k't+1)^2}{E(k't+1)^2+1}}.$$

Следует отметить, что указанные А. М. Маркевичем независимость отношения $\frac{\int \Delta T dt}{n^0_{H_2}(1-\alpha)}$ (в наших обозначениях) от давления и его слабое уменьшение с температурой очевидны из уравнения (15), поскольку во всех бескислородных опытах величина $\ln \frac{(k't+1)^2}{E(k't+1)^2+1}$ для моментов времени, отвечающих концу опыта, в широком интервале изменения его условий изменяется не более чем в 2,5 раза.

---

* Здесь и в дальнейшем значения теплопроводности компонентов заимствованы нами у А. М. Маркевича и экстраполированы до нужных температур.

## Критические условия воспламенения

А. В. Загулин определял критические условия воспламенения хлороводородной смеси в цилиндрических сосудах диаметром от 1,32 до 4,4 см, в интервале температур от 550 до 700° K, при содержании хлора в смеси от 35 до 92%. Он нашел, что для заданного состава и диаметра сосуда соблюдается линейная зависимость $\lg \frac{p}{T}$ от $\frac{1}{T}$; угловой коэффициент прямых не зависит от состава и размеров сосуда и равен 2700. Минимальное критическое давление при постоянной температуре соответствует примерно 70% $Cl_2$. К сожалению, А. В. Загулин не дает таблиц, а лишь очень небрежные графики, что затрудняет обработку его результатов.

Уравнение Д. А. Франк-Каменецкого, определяющее критические условия воспламенения, для хлороводородной смеси принимает вид:

$$\frac{4k_w n_{\text{м}}^{3/2}(1-\gamma)\sqrt{\gamma}}{\lambda} = \frac{\delta_{\text{кр}} RT^2}{qAr^2}, \qquad (16)$$

где $\delta_{\text{кр}}$ — безразмерный критический параметр воспламенения, равный для цилиндрического сосуда 2,00, $\gamma$ — доля хлора в смеси, $n_{\text{м}}$ — общее число молекул в 1 см³.

Теплопроводность хлороводородных смесей неизвестна, и у нас нет серьезных оснований для предпочтения ее вычисления по аналогичному (12) уравнению:

$$\lambda = (1-\gamma)\lambda_{H_2} + \gamma\lambda_{Cl_2} \qquad (17)$$

или по приводимой В. И. Кокочашвили формуле:

$$\lambda = \lambda_{H_2}^{(1-\gamma)}\lambda_{Cl_2}^{\gamma}. \qquad (18)$$

Поэтому мы вычислим критические условия воспламенения для обоих интерполяционных уравнений (17) и (18).

Н. Н. Семенов приводит численные значения критических условий воспламенения для нескольких опытов А. В. Загулина со стехиометрической смесью, повидимому, относящиеся к сосуду диаметром 4,4 см. Тепловой эффект реакции при 600° K равен 22,19 ккал/моль, на основании данных А. М. Маркевича мы принимаем $k_w = 118e^{-35370/RT}$.

На рис. 2 приведены результаты вычисления критических условий воспламенения, кривая *1* отвечает определению теплопроводности смеси по уравнению (17), кривая *2* — по уравнению (18), кривая *3* изображает результаты опытов А. В. Загулина. Из графика следует, что вычисленные и экспериментальные абсолютные значения критических параметров достаточно близки между собой; применение уравнений (17) либо (18) для $\lambda$ мало сказывается на результатах вычислений. В то же время формы экспериментальной и расчетной кривых заметно различны за счет большой разницы эффективных значений энергии активации.

Поскольку порядок реакции равен 1,5, температурный коэффициент опытов А. В. Загулина при учете переменного предэкспоненционального множителя отвечает эффективной энергии активации 21,9 ккал/моль, т. е. много меньше значений, определенных из кинетики реакции и ее механизма. Причина этого расхождения остается непонятной, однако необходимо указать, что вообще вопрос о согласовании теоретической и экспериментальной величин температурного коэффициента для критических условий воспламенения остается одним из слабых мест теории воспламенения газовых смесей.

Нам [8] приходилось отмечать для различных горючих смесей непостоянство температурного коэффициента в широком интервале температур, его противоречащую теории зависимость от состава смеси и состояния поверхности реакционного сосуда и ненормальное абсолютное значение. Таким образом вопрос о согласовании данных А. В. Загулина с результатами изучения кинетики является частью более общего вопроса о природе всех этих непонятных расхождений в целом.

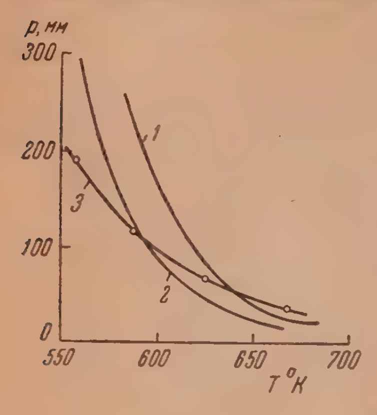



Рис. 2

Наблюдавшаяся А. В. Загулиным зависимость критического давления самовоспламенения от размеров сосуда находится в хорошем согласии с теорией Д. А. Франк-Каменецкого. Из уравнения (16) следует

$$p_{кр} r^{4/3} = \text{const}. \qquad (19)$$

В табл. 3 приведены результаты обработки данных А. В. Загулина по уравнению (19).

Учитывая малую точность графика А. В. Загулина, постоянство величины $p_{кр}\, d^{4/3}$ следует считать достаточным.

Интересен вопрос о положении минимума на кривой зависимости критического давления воспламенения от содержания хлора в смеси. Для аналогичной рассматриваемой бромоводородной смеси В. И. Кокочашвили показал, что положение минимума носит случайный характер.

Таблица 3

**Зависимость критического давления воспламенения от размеров сосуда ($\gamma = 0{,}67$; $T = 667$°K)**

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| $d = 2r$, см | 1,32 | 2,1 | 3 | 4,4 |
| $p_{кр}$, мм рт. ст. | 176 | 122 | 60 | 38 |
| $p_{кр} d^{4/3}$ | 255 | 328 | 259 | 274 |

Это же справедливо и в нашем случае. Из уравнений (16) и (18) следует, что при постоянстве прочих условий:

$$p^{3/2} = \text{const}\, \frac{\lambda_{H_2}^{(1-\gamma)} \lambda_{Cl_2}^{\gamma}}{(1-\gamma)\sqrt{\gamma}}. \qquad (20)$$

При $T = 625$° K; $\lambda_{H_2} = 72{,}2 \cdot 10^{-5}$; $\lambda_{Cl_2} = 4{,}0 \cdot 10^{-5}$ кал/см·сек·град., правая часть уравнения (20) имеет минимум при $\gamma = 0{,}71$, в соответствие с результатами А. В. Загулина. Применение уравнения (17) дает минимум при $\gamma = 0{,}74$.

В заключение необходимо оговорить, что все изложенные соображения достаточны только для объяснения положения минимума на кривой $p - \gamma$, но не формы всей этой кривой в целом, так как результаты расчета заметно отличаются от экспериментальных. На рис. 3 изображена эта зависимость, вычисленная как для уравнения (17) — кривая

*1*, так и для уравнения (18) — кривая *2*, а также экспериментальные данные А. В. Загулина — кривая *3*. Все результаты относятся к $T = 625°$ K и $r = 2{,}2$ см. Причины этого расхождения остаются непонятными.

Выражаю благодарность акад. Н. Н. Семенову, В. В. Воеводскому и проф. А. А. Ковальскому за ряд ценных замечаний и поправок и Ю. Х. Шаулову за помощь в работе.

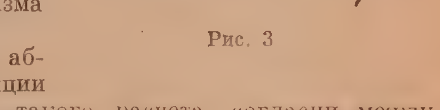



Рис. 3

## ВЫВОДЫ

1. Предположение о равновесной диссоциации хлора хорошо объясняет кинетику темновой реакции хлороводородной смеси. Вычисляемая из результатов опытов А. М. Маркевича эффективная энергия активации для бескислородных смесей 35,4 ккал/моль хорошо согласуется с вычисленной из предполагаемого механизма — 34,7 ккал/моль.

Вычисленные и экспериментальные абсолютные величины скоростей реакции находятся в удовлетворительном для такого расчета согласии между собой. Доказан цепной механизм реакции.

2. Измерения разности температур в центре и у стенок реакционного сосуда для бескислородных опытов А. М. Маркевича находятся в удовлетворительном согласии с предполагаемой кинетикой реакции.

3. Вычислены критические условия самовоспламенения хлороводородной смеси по результатам исследования кинетики реакции. Абсолютные значения теоретических и экспериментальных значений критического давления воспламенения находятся в удовлетворительном согласии, но эффективная энергия активации взрывных опытов — 21,9 ккал/моль — значительно меньше находимой из исследования кинетики.

4. Кинетика реакции в применении к уравнению Д. А. Франк-Каменецкого хорошо объясняет зависимость критического давления воспламенения от размеров сосуда и оптимальный для самовоспламенения состав смеси.

Академия наук Азербайджанской ССР
Институт физики и математики
Баку

Поступила
21.II.1953

## ЛИТЕРАТУРА

1. Н. Н. Семенов, Цепные реакции, ОНТИ, 1934.
2. А. В. Загулин, Журн. физ. химии, **4**, 92, 1933.
3. Д. А. Франк-Каменецкий, Журн. физ. химии, **13**, 738, 1939.
4. J. C. Morris a. R. N. Pease, Journ. Amer. Chem. Soc., **61**, 391, 401, 1939.
5. Б. Льюис и Г. Эльбе, Горение, пламя и взрывы в газах, ИИЛ, 1948.
6. А. М. Маркевич, Журн. физ. химии, **22**, 941, 1948.
7. В. И. Кокочашвили, Журн. физ. химии, **23**, 21, 1949.
8. А. И. Розловский, Журн. физ. химии, **20**, 33, 1946.

# ОБМЕН ГРУППАМИ RS В ПОЛИСУЛЬФИДАХ

*Е. Н. Гурьянова и В. Н. Васильева*

В работе [1], проведенной ранее, мы при помощи метода меченых атомов наблюдали обмен средними атомами серы между диэтилтрисульфидом и диэтилтетрасульфидом.

В дальнейшем обмен атомами серы между полисульфидами мы наблюдали в случае диэтилтрисульфида и ди-п-толилтрисульфида. Так, если взять ди-п-толилтрисульфид со средним радиоактивным атомом серы $CH_3C_6H_4S—\overset{*}{S}—S—C_6H_4CH_3$ и обычный диэтилтрисульфид $C_2H_5—S—S—S—C_2H_5$, провести реакцию обмена (при 100° в течение 8—10 час. в присутствии 5—10% дибутиламина) и затем из системы отогнать в вакууме диэтилтрисульфид, то он оказывается радиоактивным; причем активным оказывается средний атом серы $C_2H_5—S—\overset{*}{S}—S—C_2H_5$.

Каким образом происходит обмен серы между молекулами полисульфидов? Здесь имеются две возможности: или обмен совершается за счет перехода атома серы из одной молекулы полисульфида в другую, причем это должно происходить с нарушением четырех S — S-связей, или этот эффект появляется в результате того, что полисульфиды обмениваются группами RS.

Для выяснения, какая из этих возможностей имеет место в действительности, мы поставили ряд опытов по обмену серы между диэтилдисульфидом и диэтилтрисульфидом.

В работе [1], проведенной ранее, было показано, что атомы серы диэтилдисульфида и диэтилтрисульфида, связанные с атомами углерода C — S, не подвергаются реакции обмена со средним атомом серы диэтилтрисульфида даже при довольно жестких условиях (200° C). Поэтому, если взять диэтилдисульфид, меченный радиоактивным изотопом $S^{35}$, $C_2H_5—\overset{*}{S}—\overset{*}{S}—C_2H_5$ и обычный диэтилтрисульфид $C_2H_5—S—S—S—C_2H_5$ и провести реакцию обмена, то в том случае, если обмен между полисульфидами осуществляется за счет перехода атомов серы из одной молекулы в другую, мы не должны наблюдать обмена в нашей системе, если же обмен совершается за счет перехода групп RS, то в результате реакции мы должны получить диэтилтрисульфид с крайними радиоактивными атомами серы $C_2H_5—\overset{*}{S}—S—\overset{*}{S}—C_2H_5$.

Реакция обмена исследовалась в различных условиях: без применения растворителя, в растворе в бензоле, в отсутствие катализатора и с добавлением катализатора — дибутиламина. Опыты проводились в запаянных ампулах в атмосфере азота при различных температурах. Обработка смеси после проведения реакции обмена проводилась следующим образом. К системе добавлялся эфир (если реакция обмена проводилась в бензольном растворе, обработке подвергался бензольный раствор) и эфирный раствор 3—4 раза обрабатывался соляной кислотой (10%) для удаления дибутиламина, соляная кислота затем отмывалась водой, и эфирный раствор высушивался над хлористым кальцием. Эфир затем отгонялся, и смесь полисульфидов подвергалась разгонке в вакууме. Идентификация продуктов проводилась по температуре кипения, измерению показателей преломления и по анализу на содержание серы по методу Кариуса.

Реакция обмена между диэтилсульфидом и диэтилтрисульфидом без добавления дибутиламина не идет даже при длительном нагревании системы до 150° C, в присутствии дибутиламина (5—10%) обмен начинается при температуре около 100°, причем проходит как в чистой системе, так и в растворе в бензоле.

Так, в одном из опытов был взят радиоактивный диэтилдисульфид [1] $n_D^{20} = 1{,}50792$ (с активностью осадка сульфата бензидина 1063 имп./мин.) и диэтилтрисульфид $n_D^{20} = 1{,}56783$ в эквимолярных количествах, добавлено 5% от общего количества дибутиламина, и система была выдержана при 100° в течение 10 час. Затем система была разделена на компоненты, как сказано выше, и определена активность полученных продуктов в виде осадков сульфата бензидина. Оказалось, что активность диэтилдисульфида уменьшилась в два раза (528 имп/мин.), а диэтилтрисульфид стал активным (362 имп/мин.). Определение того, какие из атомов серы в полученном диэтилтрисульфиде являются активными, проводилось так же, как это делалось в предыдущей работе [1], путем разложения диэтилтрисульфида на дисульфид и серу.

Средний атом серы в диэтилтрисульфиде оказался совершенно не активным $C_2H_5 - \overset{*}{S} - S - \overset{*}{S} - C_2H_5$, в то время как активность серы в выделившемся диэтилдисульфиде составляла 540 имп/мин., т. е. в пределах ошибок опыта была равна активности диэтилдисульфида после реакции обмена и составляла половину активности исходного диэтилсульфида. Следовательно, обмен между диэтилдисульфидом и диэтилдисульфидом проходит по реакции:

$$C_2H_5\overset{*}{S}-\overset{*}{S}C_2H_5 + C_2H_5S-S-SC_2H_5 \rightleftarrows C_2H_5S-SC_2H_5 + C_2H_5\overset{*}{S}-S-\overset{*}{S}C_2H_5,$$

и если учесть вышеприведенные данные о поведении атомов серы, связанных с атомами углерода в диэтилполисульфидах, можно сделать вывод, что между диэтилдисульфидом и диэтилтрисульфидом происходит обмен группами $C_2H_5S$. На основании этих данных стало ясным поведение системы диэтилтрисульфид—дитолилтрисульфид $C_2H_5 - S - S - S - C_2H_5$; $CH_3C_6H_4 - S - \overset{*}{S} - S - C_6H_4CH_3$, упомянутой выше. Разделение этой системы после проведения реакции обмена оказалось делом чрезвычайно трудным. После отгонки в вакууме диэтилтрисульфида (с небольшой примесью диэтилдисульфида $n_D^{20} = 1{,}55600$ вместо 1,56783 исходного) оставалась маслообразная жидкость, из которой с трудом удавалось выкристаллизовать небольшое количество дитолилтрисульфида. Очевидно, в результате обмена группами в этой системе образуются смешанные полисульфиды, содержащие радикалы $C_2H_5$ и $CH_3C_6H_4$.

Интересно было исследовать влияние радикала на способность групп к обмену в соединениях такого типа.

Была исследована реакция обмена серы между дибензилдисульфидом и дибензилтрисульфидом. По реакции между хлористым бензилом и радиоактивным дисульфидом натрия в спиртовом растворе был получен дибензилдисульфид, содержащий радиоактивный изотоп серы:

$$2C_6H_5CH_2Cl + Na_2\overset{*}{S}_2 \rightarrow C_6H_5CH_2\overset{*}{S} - \overset{*}{S}CH_2C_6H_5 + 2NaCl.$$

Полученный дибензилдисульфид очищался перекристаллизацией из спирта до постоянной температуры плавления (71° С). Дибензилтрисульфид был синтезирован из бензилмеркаптана и хлористой серы по реакции:

$$2C_6H_5CH_2SH + SCl_2 \rightarrow C_6H_5CH_2S - S - SCH_2C_6H_5 + 2HCl,$$

и очищен до постоянной температуры плавления (46,5° С) многократной перекристаллизацией из спирта.

Реакции обмена между радиоактивным дибензилдисульфидом и дибензилтрисульфидом проводились в растворах в толуоле и ксилоле, в отсутствие катализатора и с добавлением катализатора — дибутиламина. После проведения реакции обмена дибутиламин удалялся из системы путем трех-четырехкратной обработки раствора соляной кислотой (10%), затем водой. После высушивания раствора растворитель испарялся при комнатной температуре, дибензилдисульфид и дибензилтрисульфид разделялись дробной кристаллизацией из спирта. Чистота выделяемых продуктов определялась по температуре плавления и по анализу на содержание серы по методу Кариуса. Активность серы в исходном дибензилдисульфиде и в выделенных продуктах после реакции обмена определялась в виде осадков сульфата бензидина.

Без добавления дибутиламина обмен не наблюдался при выдерживании растворов в течение 10 час. при 100°, а также и при выдерживании растворов в течение 10 час. при 130°. При добавлении к раствору дибутиламина (5%) обмен наблюдался, но по сравнению с системой диэтилдисульфид — диэтилтрисульфид проходил значительно медленнее. Так, в одном из опытов за 10 час. при 100° обмен прошел всего лишь на 25—30%, в то время как при этих же условиях в диэтилпроизводных реакция достигала равновесия. Очень интересным оказалось поведение дибензилтрисульфида $C_6H_5CH_2S - S - SCH_2C_6H_5$ по отношению обработки щелочью. Если в случае диэтилтрисульфида и дитолилтрисульфида средний атом серы довольно легко выделяется при обработке щелочным раствором, то из дибензилтрисульфида нам не удалось извлечь серу и получить дисульфид даже при длительной (10-часовой) обработке 10%-ным раствором едкого натра при 100° С.

Средний атом серы в дибензилтрисульфиде менее подвижен, связан более прочно, чем в диэтилтрисульфиде. Влияние радикалов на характер связей C — S и S — S в полисульфидах будет предметом дальнейших исследований.

Следующей системой, в которой исследовался обмен группами RS, была: 2-меркаптобензтиазол (N, S, SH — каптакс) 2,2 дибензтиазолилдисульфид (N, S, S — S, S, N — альтакс).

Эта система интересна с различных точек зрения. Во-первых, ранее [2] было показано, что атом серы меркаптогруппы каптакса и атомы серы дисульфидного мостика альтакса способны к реакциям обмена с элементарной серой (при температуре выше 140°); интересно было проследить, будет ли происходить обмен в этих соединениях группами RS или в этих соединениях достаточно реакционноспособными окажутся связи C — S, и обмен будет происходить как радикалами R, так и атомами серы. Во-вторых, интересно было выяснить, может ли происходить обмен между тиолом и дисульфидом, т. е. может ли и в каких условиях для этих соединений образоваться радикал RS по связи S — H. Наконец, поскольку эти соединения находят широкое применение как ускорители вулканизации, интересно было выяснить, насколько подвижны в них группы RS и R. Для проведения этого исследования был синтезирован 2-меркаптобензтиазол (каптакс), меченный радиоактивным изотопом серы в обоих атомах серы (в меркаптогруппе и в тиазольном кольце)

N
S•  S•H

т. е. с обоими одинаково активными атомами серы, по методике, разработанной ранее [3]. Атом серы тиазольного кольца в бензтиазольном радикале при температуре 180—200° не обменивается ни с элементарной серой, ни с атомами серы меркаптогруппы каптакса или дисульфидного мостика альтакса, поэтому меченый атом серы в бензтиазольном радикале может рассматриваться как пометка всего радикала. С таким же успехом можно было пометить радикал, например, радиоактивным изотопом углерода, но это потребовало бы постановки сложного синтеза. Применяя каптакс, меченный и в радикале и в меркаптогруппе, мы могли по соотношению активности серы в выделенных после реакции обмена соединениях выяснить механизм

реакции обмена: происходит ли обмен группами RS, радикалами R или атомами серы (меркаптогруппы и дисульфидного мостика).

Альтакс для проведения опытов получался из технического продукта. Для этого последний сначала тщательно отмывался водным раствором щелочи от возможной примеси каптакса, затем очищался путем многократной перекристаллизации из бензола и спирта, был получен продукт с т. пл. 179—180° С. Реакция обмена проводилась в растворе в толуоле, соотношение каптакс—альтакс было 2 : 1 (молей). Каптакс отделялся от альтакса после проведения реакции обмена в виде водного раствора натриевой соли, для этого толуольный раствор обрабатывался на холоду 5%-ным раствором едкого натра, водный слой отделялся, и из него 5%-ным раствором соляной кислоты высаживался 2-меркаптобензтиазол (каптакс). Предварительно было установлено, что альтакс при этих условиях не гидролизуется. Раствор, содержащий альтакс, упаривался на холоду досуха, и сухой остаток несколько раз перекристаллизовывался из спирта. Выделенные продукты после реакции обмена окислялись по методу Кариуса, $SO_4''$ осаждался в виде сульфата бензидина.

Оказалось, что реакция обмена между каптаксом и альтаксом проходит и быстро достигает равновесия уже при температуре в 20°. Так, в одном из опытов система подверглась разделению через 3—4 часа после смешения растворов каптакса и альтакса при комнатной температуре. Активность серы каптакса оказалась равной 596 имп/мин., активность серы альтакса 608 имп/мин., т. е. в пределах ошибок опыта активность обоих компонентов была одинаковой и составляла половину активности исходного каптакса (1216 имп/мин.).

Для проверки того, не изменилось ли соотношение активности между атомами серы тиазольного кольца и дисульфидного мостика альтакса, выделенный после реакции обмена альтакс разлагался таким образом, что бензтиазольный радикал отщеплялся, образуя 2-гидрок-

(N, S, OH),

сибензтиазол, а сера дисульфидного мостика окислялась до $SO_4''$. Активность серы в этих продуктах расщепления альтакса определялась в виде осадков сульфата бензидина и оказалась практически одинаковой (в одном из опытов 544 им/мин. в гидроксибензтиазоле и 560 им/мин. в $SO_4''$). Следовательно, все четыре атома серы в выделенном после реакции обмена альтаксе одинаково активны, т. е. выдерживается то же соотношение активности, что и в исходном каптаксе. Встает вопрос, не является ли одинаковая активность всех четырех атомов серы альтакса результатом двух независимо протекающих процессов: обмена радикалами R и обмена атомами серы? Если оба эти процесса имеют место, то при равновесии мы можем получить тот же результат, что дает и обмен группами RS. Для проверки того, что обмен происходит группами RS, а не радикалами R и атомами серы, был поставлен опыт по обмену

(N, S, SH)

серы между меченым каптаксом и 2,2′-дибензтиазолилмоносулфидом (N, N, S, S, S). Если бы обмен между каптаксом и альтаксом осуществлялся за счет обмена радикалами R, то мы вправе были ожидать обмен в этой системе. Однако обмен не наблюдается даже

при длительном (10—15-часовом) кипячении раствора этих веществ (взятых в эквимолярных количествах) в ксилоле (138°). Моносульфид, отделенный от каптакса и очищенный перекристаллизацией из спирта (т. пл. 106° С), был совершенно не активен, в то время как каптакс практически сохранил свою первоначальную активность (1240 имп/мин.). Из сопоставления всех приведенных данных можно сделать вывод, что между каптаксом и альтаксом происходит обмен группами RS, причем обмен этот происходит в растворе уже при комнатной температуре.

Наблюдаемое нами в данном исследовании явление обмена группами RS между полисульфидами может быть использовано для приготовления полисульфидов с различными радикалами R и R′. В частности, если взять два дисульфида R—S—S—R и R′—S—S—R′ или дисульфид R—S—S—R и тиол R′—SH, провести в соответствующих условиях реакцию обмена, то можно получить дисульфид с различными радикалами R′—S—S—R*.

Каков механизм реакций обмена группами RS в полисульфидах и тиолах? Можно представить себе два возможных пути осуществления этих перегруппировок. Обмен группами RS может происходить в результате межмолекулярного взаимодействия, когда при столкновении двух молекул атом серы одной молекулы образует связь с атомом серы другой, нарушая прежние связи. Схематически это можно изобразить следующим образом:

$$\begin{array}{c} R - S - S - R \\ \vdots \quad \vdots \quad \vdots \\ R' - S - S - R' \end{array}$$

или в исследованных нами случаях

$$\begin{array}{c} C_2H_5S - SC_2H_5 \\ \vdots \quad \vdots \quad \vdots \\ C_2H_5S - S{-}SC_2H_5 \end{array}$$

и

(бензтиазолил)—S—H

(бензтиазолил)—S—S—(бензтиазолил)

Второй возможный путь реакций обмена группами RS — через образование свободных радикалов RS с последующей их рекомбинацией.

Поскольку реакции обмена группами RS между диэтилди- и диэтилтрисульфидами, а также между дибензилди- и дибензилтрисульфидами проходят в присутствии катализатора, в частности вторичного амина, это указывает до некоторой степени на радикальный механизм реакций обмена. В случае каптакса и альтакса в составе самих молекул имеются группы амина, поэтому там реакция идет без прибавления катализатора. Вероятно, амины благодаря способности образовывать аммониевые соединения образуют связи с атомами серы полисульфида и таким образом ослабляют или даже нарушают прежние S — S-связи, образуя радикалы. Очевидно, подобно аминам, соединения серы, образующие сульфониевые соединения, также будут ускорять эти реакции. Из сопоставления данных по условиям обмена в исследованных нами системах видно, что кроме

* Когда наша работа в основном была выполнена (первое полугодие 1952 г.), мы узнали (в декабре 1952 г. после получения Subjekt Index Chemical Abstracts за 1951 г.) о патенте U. S. 2510893 (Chem. Abs., 1951 636 b) на получение дисульфидов с различными радикалами путем перегруппировки в присутствии меркаптидов щелочных металлов.

атализатора в этих реакциях обмена огромную роль играет состав и троение радикала R.

Если обмен группами RS в дисульфидах, тиолах и полисульфидах проодит по механизму свободных радикалов, то можно было бы попытаться казать такое воздействие на систему, которое способствовало бы образоанию свободных радикалов, и посмотреть, будет ли иметь место обмен этих условиях.

Мы исследовали обмен группами $C_2H_5S$ между диэтилдисульфидом и иэтилтрисульфидом под влиянием ультрафиолетового излучения. Была зята эквимолекулярная смесь меченого диэтилдисульфида и обычого диэтилтрисульфида и при температуре 100° С, в кварцевой аппаратуре месь облучалась в течение нескольких часов кварцево-ртутной лампой IPK-2. Как было указано выше, при 100° без катализатора обмен в этой истеме не имеет места. При воздействии ультрафиолетового света проиcодит обмен группами $C_2H_5S$ между диэтилдисульфидом и диэтилтрисульидом. В результате облучения смеси $C_2H_5 - \overset{*}{S} - \overset{*}{S} - C_2H_5$ и $C_2H_5 -$ $- S - S - S - C_2H_5$ мы получили радиоактивный диэтилтрисульфид крайними мечеными атомами серы $C_2H_5\overset{*}{S} - S - \overset{*}{S} - C_2H_5$, а активость диэтилдисульфида соответственно уменьшилась. Обмен радикалами RS под влиянием ультрафиолетового излучения мы наблюдали также в истеме 2-меркаптобензтиазол — диэтилдисульфид. Эта система интересна той точки зрения, что в результате реакции обмена радикалами RS между тими соединениями должен получиться этилмеркаптан, который благоаря низкой температуре кипения (т. кип. 37° С) должен удаляться из истемы, и таким образом реакция обмена может пройти до конца:

$$\text{C}_6\text{H}_4\text{NS}\text{C}-S-H + C_2H_5S-SC_2H_5 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_4\text{NS}\text{C}-S-SC_2H_5 + C_2H_5SH.$$

Были взяты эквимолекулярные количества каптакса и диэтилдисульфида, аптакс только частично растворился в диэтилдисульфиде, часть его остаалась в виде осадка на дне реакционного сосуда. Смесь сначала выдержиалась в течение 10 час. при 100° без облучения. Никаких изменений в системе при этом не наблюдалось, выделения меркаптана, который улавлиался раствором хлористого никеля, не происходило. Через 5—10 мин. осле включения облучения началось выделение меркаптана, который начала мы обнаруживали по бурому осадку меркаптида никеля в расворе хлористого никеля, а затем просто по отгону в виде жидкости. Іо мере прохождения реакции количество каптакса, находящегося на дне осуда, постепенно уменьшалось. После отделения от реакционной смеси асти непрореагировавших диэтилдисульфида и каптакса осталась маслобразная жидкость без запаха с содержанием серы в ней 53,07%. Содерание серы в этилбензтиазолилдисульфиде составляет 42,31%. Очевидно, полученном нами продукте имеется кроме этилбензтиазолилдисульфида акое-то соединение, более богатое серой, и, очевидно, обмен под воздейтвием излучения проходит более сложно, чем это изображено написанной ыше схемой. Выделить из полученного продукта чистый этилбензтиазоилдисульфид и другие продукты нам не удалось из-за малых количеств ещества, которое мы получили после реакции.

Следовательно, по данным обмена под влиянием ультрафиолетового блучения в двух исследованных нами системах можно сделать вывод, то обмен группами RS проходит по механизму свободных радикалов. Одинакова ли природа радикалов RS, образующихся под влиянием ультраиолетового излучения и под влиянием применяемого нами катализатора амина), мы пока не знаем. Возможно, что механизм образования радикаов и механизм реакций обмена в этих случаях различны.

Поглощение большинства органических дисульфидов в ультрафиолетовой области спектра начинается около 3000 Å, однако положение максимума поглощения в сильной степени зависит от строения радикала R. Полисульфиды и элементарная сера поглощают в более длинноволновой области [4]. Исследование того, какая часть излучения кварцево-ртутной лампы является ответственной за протекание реакций обмена радикалами RS в различных соединениях и как связана эта частота с максимумом поглощения в ультрафиолете, представляется чрезвычайно интересным и явится предметом дальнейших исследований в нашей лаборатории. Лионс [5] считает, что образование свободных радикалов в дисульфидах энергетически возможно при облучении длиной волны менее чем 4470 Å.

## ВЫВОДЫ

При помощи радиоактивного изотопа серы $S^{35}$ показано, что обмен средними атомами серы между полисульфидами (диэтилтрисульфид — диэтилтетрасульфид; диэтилтрисульфид—дитолилтрисульфид) происходит не за счет перехода атома серы из одной молекулы полисульфида в другую, а этот эффект появляется в результате обмена группами RS. Исследованы условия обмена группами RS в системах: диэтилдисульфид — диэтилтрисульфид; дибензилдисульфид—дибензилтрисульфид, альтакс—каптакс. Показано влияние радикала на подвижность групп RS. Показано, что обмен группами RS между полисульфидами, а также между дисульфидами и тиолами, ускоряется при воздействии ультрафиолетового излучения. Сделан вывод о радикальном механизме обмена группами RS в полисульфидах и тиолах. Наблюденное явление обмена группами RS можно использовать для синтеза дисульфидов с различными радикалами (R — S — S R′).

Физико-химический
институт им. Л. Я. Карпова
Москва

Поступила
5.III.1953

## ЛИТЕРАТУРА

1. Е. Н. Гурьянова, Я. К. Сыркин, Л. С. Кузина, ДАН, 86, 107, 1021, 1952.
2. Е. Н. Гурьянова, Журн. физ. химии, 28, 67, 1954.
3. Е. Н. Гурьянова, М. Я. Каплунов, ДАН, 94, № 1, 1954
4. H. P. Koch, Journ. Chem. Soc. 387, 394, 401, 1949.
5. W. E. Lyons, Nature, 162, 1004, 1948.

# НЕКОТОРЫЕ РЕАКЦИИ ОБМЕНА СЕРЫ

*Е. Н. Гурьянова*

Вопрос о влиянии строения молекул на реакционную способность того или иного атома в молекуле является одним из основных в органической химии. Применение метода меченых атомов для решения этого вопроса весьма перспективно и уже дало богатый материал, в особенности в отношении реакционной способности водорода в различных соединениях. Исследование реакционной способности атомов серы в серусодержащих органических соединениях методом меченых атомов представляет очень большой интерес, однако работ, посвященных этому вопросу, пока еще очень мало.

В данной работе приведены качественные данные по реакциям обмена серы между некоторыми серусодержащими соединениями и элементарной серой. Механизм взаимодействия элементарной серы ($S_8$) с различными реагентами, т. е. механизм акта выделения атома серы, вступающего в реакцию, из молекулы $S_8$, точно не установлен. Возможно, что путем исследования концентрационной зависимости кинетики реакций обмена удастся выяснить механизм этого взаимодействия. Однако прежде чем приступить к кинетическим исследованиям реакций обмена, необходимо было качественно оценить, в каких условиях и какие атомы серы в серусодержащих соединениях способны к реакциям обмена с элементарной серой. Проведение качественных реакций обмена представляет также и самостоятельный интерес, как наиболее простой способ синтеза меченых соединений.

В работе применялся радиоактивный изотоп серы, $S^{35}$.

Результаты опытов по обмену серы в некоторых соединениях с элементарной серой приведены в табл. 1. Соотношения серы и органического серусодержащего соединения были в большинстве случаев эквимолекулярными. В тех случаях, когда не все атомы серы органического соединения оказывались способными вступать в реакции обмена (сера тиазольного кольца производных меркаптобензтиазола, крайние атомы серы в трисульфидах), количество элементарной серы бралось эквивалентно количеству серы, способной к обмену.

Процент обмена определялся по соотношению активности исходной серы, серы, полученной после обмена, и активности серы в полученном соединении. В случае, когда в молекуле имеется несколько атомов серы и нами точно установлено, какие атомы серы подвергаются обмену, в таблице приводится процент обмена по отношению к этим атомам, способным к обмену. Таким образом процент обмена характеризует лишь достижение равновесия в данных условиях.

Активность серы определялась в виде осадков сульфата бензидина при помощи торцевого счетчика. Для этого элементарная сера и сера, содержащаяся в органических соединениях, окислялись по методу Кариуса, а сера неорганических сульфидов окислялась бромом до $SO_4''$ и высаживалась солянокислым бензидином; осадки отфильтровывались на специальные металлические чашечки (из нержавеющей стали) и подносились к окну торцевого счетчика, помещенного в свинцовый блок.

Особое внимание уделялось разделению органического серусодержащего соединения от элементарной серы после проведения реакции обмена, ибо недостаточная очистка препарата от серы или серы от органического вещества могла затемнить кар-

Таблица 1

**Реакции обмена с элементарной серой**

| Вещество | Условия обмена: Растворитель | Концентр. вес. % | Температура °C | Время в часах | Метод разделения органики от серы | % обмена | Формула полученного соединения |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Диэтилтрисульфид | — | — | 100 | 10 | Перегонка в вакууме | 100 | $C_2H_5S-\overset{*}{S}-SC_2H_5$ |
| Ди-п-толилтрисульфид | Бензол | 15 | 100 | 10 | Многократная перекристаллизация из метилового спирта | — | $CH_3C_6H_4S-\overset{*}{S}-SC_6H_4CH_3$ |
| Тиомочевина | Изоамиловый спирт | 1 | 135 | 9 | Обработка раствора водой и перекристал. из спирта | 80 | $(NH_2)_2C=\overset{*}{S}$ |
| Фенилтиомочевина | Ксилол | 1,5 | 137 | 7,5 | Перекристаллизация из спиртоводной смеси | 30 | $(C_6H_5NH)(NH_2)C=\overset{*}{S}$ |
| » | » | 1,5 | 137 | 18 | То же | 100 | |
| Дифенилтиомочевина* | » | 1,5 | 137 | 22 | » » | 80 | $(C_6H_5NH)_2C=\overset{*}{S}$ |
| 2-Меркаптобензтиазол | Ксилол | 1 | 137 | 10 | Двукратное высаживание кислотой из щелочного раствора | 100 | $C_6H_4\langle N=C(\overset{*}{S}H)-S\rangle$ или $C_6H_4\langle NH-C(=\overset{*}{S})-S\rangle$ |
| То же | Сплав | — | 160 | 5 | То же | 100 | |
| » » | Толуол | 10 | 140 | 10 | » » | 100 | |
| 2,2-Дибензтиазолилдисульфид* | Ксилол | 4 | 127 | 6,5 | Многократная перекристаллизация из ксилола | 0 | |
| То же | » | 3 | 138 | 22 | То же | 100 | $C_6H_4\langle N=C-S\rangle-\overset{*}{S}-\overset{*}{S}-\langle C=N-S\rangle C_6H_4$ |
| » » | Сплав | — | 160 | 5 | » » | 80 | |
| 2,2-Дибензтиазолилмоносульфид | Толуол | 10 | 140 | 10 | Многократная перекристаллизация из спирта | — | $C_6H_4\langle N=C-S\rangle-\overset{*}{S}-\langle C=N-S\rangle C_6H_4$ |

* При длительном нагревании растворы темнеют, вещества частично осмоляются, выход чистого продукта мал (30—50%).

тину и создать ложное впечатление об обмене. В таблице кратко указывается способ отделения органической части системы от серы. Сера после реакции обмена, как правило, **очищалась перекристаллизацией из бензола.**

Определение того, какой из атомов серы в том или ином соединении подвергся реакции обмена, проводилось различными способами для различных соединений.

Диэтилтрисульфид, оказавшийся после реакции обмена активным (1980 имп./мин.), подвергался обработке 10%-ным раствором щелочи при 100°. В результате этой реакции диэтилтрисульфид превращался в диэтилдисульфид, выделяя серу в виде $Na_2S$. Оказалось, что диэтилдисульфид, полученный после омыления радиоактивного диэтилтрисульфида, не содержит радиоактивных атомов серы, а удельная (или пропорциональная ей величина) активность выделившейся из диэтилтрисульфида серы (5964 имп./мин.) в три раза больше удельной активности диэтилтрисульфида. Следовательно, в диэтилтрисульфиде при реакции обмена с элементарной серой обменивается лишь средний атом серы $C_2H_5—S—\overset{*}{S}—S—C_2H_5$. Крайние атомы серы не обмениваются и при более жестких условиях (200°). Таким образом можно синтезировать диэтилтрисульфид со средним меченым атомом серы $C_2H_5—S—\overset{*}{S}—S—C_2H_5$ путем проведения реакции обмена между диэтилтрисульфидом и элементарной радиоактивной серой.

Дитолилтрисульфид отделялся от элементарной серы путем многократной перекристаллизации из метилового спирта. Установление того, какой из атомов серы дитолилтрисульфида подвергся реакции обмена, проводилось так же, как и в случае диэтилтрисульфида, реакцией омыления. Дитолилдисульфид, получившийся из дитолилтрисульфида, оказался совершенно неактивным, в то время как удельная активность выделившейся серы оказалась в три раза больше, чем удельная активность серы в дитолилтрисульфиде.

Таким образом, используя реакцию обмена между дитолилтрисульфидом и элементарной серой, можно получить дитолилтрисульфид со средним радиоактивным атомом серы $CH_3C_6H_4S — \overset{*}{S} — SC_6H_4CH_3$.

Сера тиомочевины и ее фенил- и дифенилпроизводных обменивается с элементарной серой в значительно более жестких условиях, чем средний атом серы полисульфидов. Требуется более высокая температура и длительное нагревание. При длительном нагревании растворов фенил- и дифенилтиомочевины наблюдается частичное осмоление продукта, поэтому требуется дополнительная очистка, что сопряжено с потерями вещества. Однако эта реакция обмена также может быть использована для синтеза меченой $S^{35}$ мочевины и некоторых ее производных.

Определение того, какой из атомов серы 2-меркаптобензтиазола подвергся обмену, проводилось путем отщепления от 2-меркаптобензтиазола меркаптогруппы и замены ее на гидроксигруппу при помощи перекиси водорода в щелочной среде. Так, активность серы 2-меркаптобензтиазола после реакции обмена составляла 390 имп/мин.; 2-гидроксибензтиазол, полученный из этого 2-меркаптобензтиазола, оказался совершенно неактивным, а сера меркаптогруппы, выделившаяся в виде $SO_4''$, имела активность 778 имп/мин. Следовательно, радиоактивным атомом серы в 2-меркаптобензтиазоле, полученном после реакции обмена, является лишь сера меркаптогруппы

N, C — $\overset{*}{S}$H, S или N — H, C, S, $\overset{*}{S}$

Эту реакцию можно использовать для приготовления 2-меркаптобензтиазола меченного в меркаптогруппе.

Как указано в табл. 1, при длительном нагревании раствора 2,2′-дибензтиазолилдисульфида и серы происходит частичное разложение и осмоление 2,2-дибензтиазолилдисульфида.

Однако часть соединения (~50%) удается выделить и очистить перекристаллизацией из спирта. Определение того, какие атомы серы 2,2-дибензтиазолилдисульфида подвергались реакции обмена, производилось путем проведения ряда следующих реакций. Полученный после обмена 2,2-дибензтиазолилдисульфид подвергался гидролизу путем кипячения в спиртовом растворе едкого кали, при этом получалась калиевая соль 2-меркаптобензтиазола. Последняя обработкой перекисью водорода переводилась в 2-гидроксибензтиазол с отщеплением серы меркаптогруппы. Выделившийся 2-гидроксибензтиазол оказался совершенно не активным, в то время как содержание радиоактивных атомов серы в образце, полученном от осаждения серы меркаптогруппы, оказалось в два раза больше, чем в 2,2-дибензтиазолилдисульфиде. Следовательно, в 2,2-дибензтиазолилдисульфиде обмениваются два атома серы дисульфидного мостика; сера тиазольного кольца, так же как и в 2-меркаптобензтиазоле, не обменивается.

Таблица 1 (продолжение)

| Вещество | Условия обмена: Растворитель | Концентр. вес. % | Темпера-тура °C | Время в часах | Метод разделения органики от серы | № обмена | Формула полученного соединения |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Диэтилдитиокарбамат натрия* | Изоамиловый спирт | 0,5 | 20 | 3 | Обработка раствора водой и высаживание в виде соли цинка | 0 | $(C_2H_5)_2N - C\overset{*}{S} - \overset{*}{S}Na$ |
| То же | То же | 0,5 | 60 | 2 | То же | 20 | |
| » » | » » | 0,5 | 60 | 8 | » » | 50 | |
| » » | » » | 0,5 | 108 | 1,5 | | 100 | |
| » » | Ксилол | 0,5 | 100 | 5 | | 100 | |
| Диэтилдитиокарбамат никеля | Ксилол | 1 | 140 | 7 | Перекристаллизация из ксилола | 0 | |

Диэтилдитиокарбамат натрия — соединение довольно нестойкое, разлагается при длительном хранении и при нагревании. Мы проводили опыты со свежеосажденным препаратом в атмосфере азота. В качестве растворителя применяли изоамиловый спирт, диэтилдитиокарбамат натрия отделяли от серы путем взбалтывания раствора с водой и из водного раствора сернокислым цинком высаживали диэтилдитиокарбамат цинка, который и анализировали на содержание радиоактивной серы. Чистоту цинковой соли определяли по температуре плавления. В нескольких опытах высаженная и высушенная соль цинка дополнительно очищалась перекристаллизацией из бензола. Как правило, активность соли до и после перекристаллизации оставалась постоянной. Поэтому, даже если при сравнительно длительном (1—3 часа) нагревании раствора диэтилдитиокарбамата натрия он частично разлагался, это не могло отразиться на выводах, так как в конечном счете мы выделяем неразложившуюся часть соли.

Обмен серы диэтилдитикарбамата натрия происходит даже при 60°. При 105—108° реакция доходит до равновесия за 1—1,5 часа. Каким образом происходит обмен серы в диэтилдитиокарбамате натрия, обменивается ли сначала в более мягких условиях один атом серы, а затем, в более жестких — другой, или обмену подвергаются оба атома серы одновременно, можно будет выяснить, исследуя кинетику реакции обмена.

Обнаруженный нами факт обмена серы в диэтилдитиокарбамате натрия имеет, как нам кажется, большое значение, так как открывает возможность легко и просто синтезировать ряд производных дитиокарбаминовых кислот, меченных радиоактивным изотопом серы. В частности, мы получили осаждением соответствующими солями: диэтилдитиокарбаматы Zn, Pb, Cu и Ni, содержащие радиоактивную серу. В противоположность диэтилдитиокарбамату натрия сера диэтилдитиокарбамата никеля не обменивается с элементарной серой даже при нагревании до 140° в течение 8 час.

Вопрос о влиянии строения производных дитиокарбаминовых кислот на реакционную способность серы в этих соединениях будет предметом дальнейших исследований проводящихся в нашей лаборатории.

Как уже было сказано выше, некоторые из исследуемых нами реакций обмена с элементарной серой могут быть применены для синтеза меченых

серусодержащих соединений. Величину удельной активности получаемых соединений можно варьировать в довольно широких пределах в зависимости от удельной активности исходной серы и соотношения органического соединения и элементарной серы. Более полное использование радиоактивного индикатора и наиболее полное и простое выделение органического соединения из системы осуществляются в том случае, если берется необходимое количество органического соединения (3, 5, 10 г) и небольшое количество (0,01—0,1 г) элементарной радиоактивной серы с большой удельной активностью. Очистить органическое соединение от примеси серы значительно проще, чем производить разделение, например, эквимолекулярной смеси. Сопоставление качественных данных по реакциям обмена серы в различных серусодержащих соединениях показывает, во-первых, насколько значительно влияние радикала на реакционную способность серы в связях C — S. В то время как в диэтилтрисульфиде и диэтилдисульфиде сера, связанная с углеродным атомом, не обменивается даже при длительном нагревании до 200°, сера, связанная с двумя углеродными атомами в 2,2-дибензтиазолилмоносульфиде, подвергается сравнительно легко обмену с элементарной серой. Во-вторых, из сопоставления этого качественного материала видно, что элементарная сера, молекула которой представляет собою в растворах кольцо из восьми атомов $S_8$, способна вступать в реакции обмена при сравнительно мягких условиях (60° в реакции с диэтилдитиокарбаматом натрия, 100° в случае диэтил- и дитолилтрисульфидов), так что энергия активации $S_8$, очевидно, не очень велика. Представляется чрезвычайно интересным выяснение механизма взаимодействия $S_8$ с различными реагентами.

Из сопоставления качественных данных по обмену серы в соединениях, являющихся ускорителями вулканизации, следует, что наиболее активные серусодержащие ускорители вулканизации более легко вступают в реакцию обмена с элементарной серой. Таким образом реакции обмена с элементарной серой можно использовать в некоторой степени для характеристики ускорителей вулканизации.

Кроме реакции обмена с элементарной серой нами были проведены некоторые реакции обмена с $Na_2S$ и $H_2S$, содержащими радиоактивные атомы серы. В частности, попытки провести обмен серы между тиомочевиной и радиоактивным сульфидом натрия в воде при 100° в течение 12 час. ни к чему не привели: обмен не происходил. Также не наблюдался обмен между тиомочевиной и сероводородом. Не наблюдался обмен между сульфидом натрия и тиоацетамидом при 100° в течение 4 час. в водном растворе. Не наблюдался обмен и между 2-меркаптобензтиазолом и сульфидом натрия в щелочной среде при длительном нагревании при 100°.

Наряду с исследованием реакций обмена с элементарной серой интересно было выяснить, не происходит ли обмен серы при некоторых химических реакциях серусодержащих органических соединений, в частности при воздействии таких сильных реагентов, как хлористая и полухлористая сера. Мы исследовали механизм образования ди-п-толилтрисульфида и ди-п-толилтетрасульфида из п-тиокрезола и хлористой и полухлористой серы соответственно по реакциям:

$$2CH_3C_6H_4SH + SCl_2 \rightarrow CH_3C_6H_4S - S - SC_6H_4CH_3 + 2HCl,$$
$$2CH_3C_6H_4SH + S_2Cl_2 \rightarrow CH_3C_6H_4S - S - S - SC_6H_4CH_3 + 2HCl.$$

$SCl_2$ и $S_2Cl_2$, меченные радиоактивным изотопом серы, приготовлялись по реакции обмена с элементарной радиоактивной серой. Для этого небольшое количество (0,001 г) серы с удельной активностью ~0,01 *M* Cu растворялось в $SCl_2$ или в $S_2Cl_2$, раствор оставлялся стоять при комнатной температуре, затем $SCl_2$ и соответственно $S_2Cl_2$ перегонялись.

Стехиометрические количества п-тиокрезола и меченой хлористой серы растворялись порознь в $CCl_4$, раствор хлористой серы по каплям при комнатной температуре приливался при перемешивании к раствору тио-

крезола, система оставлялась при комнатной температуре на несколько часов, затем температура системы поднималась до температуры кипения раствора, и $CCl_4$ отгонялся. Оставался дитолилтрисульфид, который очищался до постоянной температуры плавления перекристаллизацией из спирта. Точно так же получался и меченый дитолилтетрасульфид. Определение того, прошел ли при этом обмен и какие из атомов серы в получившихся полисульфидах являются активными, производился разложением дитолилтри- и тетрасульфидов на дисульфид и серу в мягких условиях путем обработки полисульфидов водным раствором щелочи.

Из сопоставления активностей исходных полисульфидов и продуктов их разложения: дитолилдисульфида и серы, выделившейся в виде $Na_2S$, мы установили, что радиоактивными являются лишь средние атомы серы $CH_3C_6H_4S-\overset{*}{S}-SC_6H_4CH_3$ и $CH_3C_6H_4S-\overset{*}{S}-\overset{*}{S}-SC_6H_4CH_3$, крайние атомы серы в полученных полисульфидах являются неактивными. Следовательно, обмена при реакциях меркаптанов с хлористой и полухлористой серой не происходит.

Используя этот метод, можно синтезировать ряд полисульфидов с мечеными средними атомами серы.

## ВЫВОДЫ

Исследовались условия обмена серы в ряде (табл. 1) серусодержащих органических соединений с элементарной серой. Показано, что ряд органических соединений, меченных радиоактивным изотопом серы, можно готовить, используя реакцию обмена с элементарной серой. Обнаружено влияние радикала на способность атома серы в связях R — S к обмену с элементарной серой. На основании сопоставления качественных данных по обмену серы в соединениях, являющихся ускорителями вулканизации (диэтилдитиокарбамат натрия, диэтилдитиокарбамат никеля, каптакс, альтакс), сделан вывод, что наиболее активные ускорители вулканизации более легко вступают в реакцию обмена с элементарной серой.

Показано, что при взаимодействии п-тиокрезола с хлористой и полухлористой серой атомы серы сульфгидрильной группы тиокрезола не обмениваются с атомами серы $SCl_2$ и $S_2Cl_2$. Применяя хлористую и полухлористую серу, содержащие радиоактивный изотоп $S^{35}$, мы синтезировали дитолилтрисульфид и дитолилтетрасульфид со средними мечеными атомами серы.

**Физико-химический институт им. Л. Я. Карпова Москва**

**Поступила 5.III.1953**

# ПОТЕНЦИАЛЫ ВЫДЕЛЕНИЯ НИКЕЛЯ И ТЕОРИЯ ЗАМЕДЛЕННОГО РАЗРЯДА ИОНОВ

*I. Л. Ротинян, В. Я. Зельдес, Э. Ш. Иоффе и Е. С. Козич*

Довольно многочисленные экспериментальные данные и теоретические оображения относительно механизма поляризации при катодном выделеии металлов [1—6] заставляют в значительном числе случаев видеть ричину поляризации в замедленности процесса разряда ионов [7, 8]. Однако экспериментальные доказательства справедливости этой идеи пока ще не исчерпаны и ограничиваются главным образом проверкой теоретиеской зависимости поляризации от плотности тока.

Между тем теория замедленного разряда ионов в том виде, какой ей ыл придан А. Н. Фрумкиным [9, 10], допускает также количественную роверку ее на ряде других зависимостей. Правда, экспериментирование случае катодного выделения металлов связано с рядом трудностей, вызваныx, с одной стороны, плохой воспроизводимостью данных и, с друой, — небольшими, как правило, величинами поляризации.

Недостаточно удовлетворительная сходимость между параллельными пытами и даже при снятии одной и той же поляризационной кривой от еньших к большим плотностям тока, и наоборот, связывается обычно непостоянством активной поверхности катода в процессе электрокристализации осадка и с пассивированием электрода [11]. Наложение этих акрофакторов может, как справедливо отмечают В. А. Ройтер и В. А. Юза 6], исказить картину процессов на электроде, но не может опровергнуть сновной предпосылки теории — замедленного разряда ионов.

С точки зрения максимального элиминирования выше указанных усложяющих факторов, одним из наиболее подходящих для исследования металов является никель, обладающий, во-первых, наиболее высокой из всех еталлов поляризацией (при электролизе простых солей) и, во-вторых, остоянством величины активной поверхности, обусловленной исключиельной мелкокристалличностью осадка. Существенным является также тсутствие заметной концентрационной поляризации [11], что исключает лияние диффузионных явлений.

Исходя из сказанного, целесообразно провести систематическую проерку теории замедленного разряда ионов на примере катодного выдеения никеля, что и сделано в настоящей работе.

Основное уравнение теории замедленного разряда ионов А. Н. Фрумкина [9] ожно написать в следующем виде:

$$\varphi = -\frac{2,3\ RT}{\alpha z F}\lg D_k + \frac{2,3RT}{\alpha z F}\lg a - \frac{\beta}{\alpha}\psi_1 + \text{const.} \qquad (1)$$

Здесь $\varphi$ — потенциал катода; $D_k$ — катодная плотность тока; $a$ — активность азряжающихся ионов в толще раствора; $z$ — валентность разряжающихся ионов; — постоянная Фарадея; $R$ — газовая постоянная; $T$ — абсолютная температура; — потенциал на расстоянии одного ионного радиуса от поверхности катода; — постоянная, имеющая значения $0<\alpha<1$; $\beta = 1 - \alpha$.

Мы предпочли использовать уравнение, написанное для потенциала катода, не для перенапряжения, так как величина равновесного потенциала никеля не моет быть определена с достаточной точностью [12].

Из формулы (1) следует, что между потенциалом катода и логарифмом плотности

тока должна соблюдаться прямолинейная зависимость. Аналогичная зависимость должна иметь место также между потенциалом $\varphi$ и активностью разряжающихся ионов в растворе. Далее, уравнение (1) устанавливает связь между потенциалом катода и температурой, а также величиной $\psi_1$-потенциала, возникающего (в концентрированных растворах) от добавки поверхностно-активных веществ; и, наконец, как впервые показал О. А. Есин [13], проверку теории замедленного разряда можно осуществить на основании изучения закономерностей совместного разряда ионов.

## МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЙ

Опыты по измерению потенциалов и определению выходов по току производились в шарообразном сосуде, в котором катодное пространство было отделено от анодного пористыми перегородками из стеклянной массы. В среднем пространстве был расположен катод из никелевой жести, общей поверхностью в 2 см². В боковых отростках помещались аноды из отожженного никеля высокой чистоты. Сосуд помещался в водяной термостат с терморегулятором. Перед опытом на катоде осаждался тонкий слой электролитного никеля из ванны обычного состава. Кислород воздуха из раствора не удалялся.

Потенциалы измерялись прямым методом в паре с насыщенным каломелевым электродом и затем пересчитывались относительно нормального водородного электрода. Для приготовления растворов служили соли, тщательно очищенные от примесей.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ДАННЫЕ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

### Влияние плотности тока

Исследование потенциалов выделения мы ограничили интервалом плотностей тока от 0,001 до 0,03 А/см², в котором получаются гладкие осадки с высоким выходом по току.

Прежде всего было установлено, что поляризационные кривые, снятые при повышающихся и затем при понижающихся плотностях тока на различных электродах и с применением разных порций электролита (одного и того же состава), отличались друг от друга не более чем на 5 mV. Быстрое и медленное снятие кривых также дало вполне совпадающие результаты, что согласуется с литературными данными [14] и свидетельствует о постоянстве активной поверхности катода.

Во всех изученных нами случаях зависимость потенциала катода от логарифма плотности тока получилась строго прямолинейной (см., например, рис. 1 и 2). Значение углового коэффициента равнялось 0,08—0,09, что при температуре опытов 55° С и $z = 2$ приводит к величине коэффициента $\alpha$ от 0,35 до 0,4. Добавка в электролит сульфата натрия приводит не только к сдвигу потенциалов выделения в отрицательную сторону, что установили Н. А. Изгарышев и Х. М. Равикович [15], но и к снижению коэффициента $\alpha$ сравнительно с приведенным выше [16]. Эти данные подтверждают результаты более ранних исследований [4, 17, 18]. Следует оговориться, что требуемая теорией прямолинейность между $\varphi$ и $\lg D_k$ имеет место только в случае высокой чистоты электролита и выходе по току никеля, близком к единице.

На первый взгляд, несколько иные результаты получены А. Т. Ваграмяном и З. А. Соловьевой [11] при снятии поляризационных кривых так называемым быстрым методом на приборе А. Т. Ваграмяна [11]. Эти авторы установили, во-первых, что потенциал электрода в моменты отсутствия тока зависит от скорости снятия поляризационных кривых, смещаясь в отрицательную сторону с возрастанием быстроты снятия кривых; во-вторых, полулогарифмическая прямая не соблюдается при низких плотностях тока.

По нашему мнению, эти различия вполне логически объяснимы и не порочат результатов, полученных прямым методом. Хорошо известно, что потенциал никелевого электрода при отсутствии тока является функцией pH раствора [12, 19, 20], а в процессе электролиза при комнатной температуре происходит значительное подщелачивание раствора у катода. Следовательно, различная скорость снятия поляризационных кривых, приводящая к различным неустановившимся величинам pH в прикатодном

лос, может отразиться на потенциале в момент отсутствия тока. Кроме ого, вполне вероятно, что никелевый электрод, обладающий весьма малым током обмена [3], после кратковременного перерыва катодного тока е успевает придти в равновесное состояние и, естественно, будет иметь ем более отрицательное значение, чем меньше продолжительность пребывания его без тока.

Не менее хорошо известно также, что при электролизе никеля последий начинает выделяться на катоде только при значительных плотностях ока, а при низких плотностях тока на катоде выделяется водород. Так, Ферстер и Георги [21] обнаружили, что в условиях их опытов заметное ыделение никеля на катоде начиналось при достижении плотности тока ~0,0001 А/см². Следовательно, поляризационная кривая, снятая от нуля

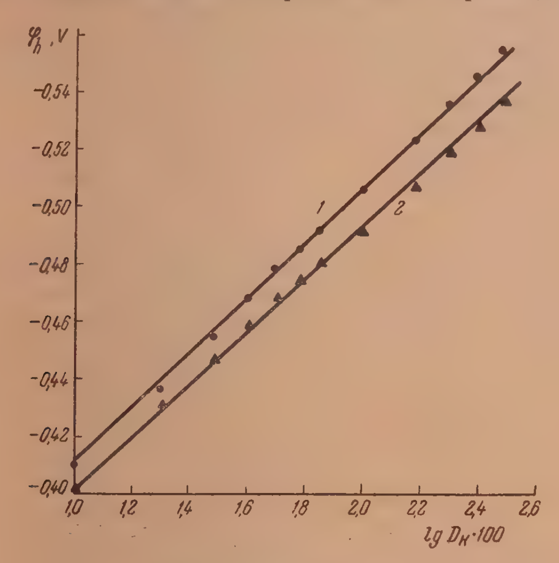



Рис. 1. Влияние концентрации сульфата никеля на потенциалы выделения никеля при разных плотностях тока. Раствор содержит: NaCl—0,6 моль/л; $H_3BO_3$—0,32 моль/л; $NiSO_4$, *1* — 0,86, *2* — 0,51 моль/л; pH = 4,5; $t$ = 55°

илы тока, отвечает не одному, а нескольким процессам. При малых плотостях тока поляризационная кривая отвечает процессу выделения водоода на металле катода, затем следует область совместного выделения никеля и водорода, и только после этого мы переходим к кривой, описываюей практически чистый процесс разряда ионов никеля. Естественно, что ри изучении процесса разряда ионов никеля нужно обращаться только последнему участку кривой $\varphi - D_к$, который в полулогарифмических оординатах является прямолинейным, т. е. отвечает требованиям теории амедленного разряда.

## Влияние активности ионов никеля в электролите

В соответствии с уравнением (1) возрастание активности ионов никеля электролите должно привести при прочих равных условиях к сдвигу отенциалов выделения в положительную сторону, что действительно и аблюдается на рис. 1, на котором приведены две из полученных нами кривых. Сдвиг потенциала для этих кривых составляет 0,010—0,014 V, в то ремя как расчет по формуле (1) с использованием значений коэффициенов активности [22] (при 25°) приводит к величинам порядка 0,008—0,015V.

Эти, а также другие, не приведенные в работе данные свидетельствуют о вполне удовлетворительном согласии теории замедленного разряда с опытом.

### Определение адсорбционного потенциала из поляризационных кривых

На рис. 2 приведены поляризационные кривые выделения никеля при разных концентрациях хлористого натрия в электролите. Из этого рисунка видно, что для всех изученных концентраций хлористого натрия поляризационные кривые в координатах $\varphi - \lg D_k$ прямолинейны и параллельны друг другу, что свидетельствует о независимости, в изученных пределах, $\psi_1$-потенциала от плотности тока (и потенциала катода). Подобный факт уже был описан в литературе [23].

Значение $\alpha$ равно 0,39—0,41 (в среднем 0,4) и, следовательно, $\beta = 0,6$. Дифференцируя уравнение (1) по концентрации хлористого натрия, получим (при постоянной плотности тока)

$$\frac{d\varphi}{dc_{NaCl}} = -\frac{\beta}{\alpha}\frac{d\psi_1}{dc_{NaCl}} + \frac{RT}{\alpha zF}\frac{d\ln a_{Ni^{\cdot\cdot}}}{dc_{NaCl}}, \quad (2)$$

поскольку только $\psi_1$-потенциал и активность никелевых ионов могут являться функцией концентрации хлористого натрия*.

Экспериментальная зависимость потенциала катода от концентрации хлористого натрия в электролите, как видно из того же рисунка, выражается уравнением прямой.

Следовательно, $\frac{d\varphi}{dc_{NaCl}} = b$, где $b$ — угловой коэффициент этой прямой.

Подставив значение $\frac{d\varphi}{dc_{NaCl}}$ в (2), получим

$$d\psi_1 = -\frac{\alpha}{\beta}bdc_{NaCl} + \frac{RT}{\beta zF}d\ln a_{Ni^{\cdot\cdot}}$$

или после интегрирования

$$\psi_1 = -\frac{\alpha}{\beta}bc_{NaCl} + \frac{RT}{\beta zF}\ln a_{Ni^{\cdot\cdot}} + \text{const}, \quad (4)$$

когда

$$c_{NaCl} = 0,\ \psi_1 = 0 \text{ и const} = -\frac{RT}{\beta zF}\ln a^0_{Ni^{\cdot\cdot}}.$$

Здесь $a^0_{Ni^{\cdot\cdot}}$ — активность ионов никеля при отсутствии хлористого натрия в электролите. Следовательно,

$$\psi_1 = -\frac{\alpha}{\beta}bc_{NaCl} + \frac{RT}{\beta zF}\ln\frac{a_{Ni^{\cdot\cdot}}}{a^0_{Ni^{\cdot\cdot}}}. \quad (5)$$

Подставим численные значения в формулу (5) и получим

$$\psi_1 = -0{,}0327\,c_{NaCl} + 0{,}054\lg\frac{a_{Ni^{\cdot\cdot}}}{a^0_{Ni^{\cdot\cdot}}}. \quad (6)$$

---

* Предположение о том, что сдвиг потенциала с концентрацией NaCl целиком обусловлен изменением активности ионов никеля, вряд ли справедливо, ибо в этом случае для сдвига потенциалов выделения на 0,047 V следовало бы допустить явно неправдоподобное изменение коэффициентов активности ионов никеля в 3,5 раза.

значение $b = 0,049$ определено из данных рис. 2.) Из уравнения (6) легко рассчитать точные значения $\psi_1$-потенциала при разных концентрациях хлористого натрия в электролите, если известно изменение активности ионов никеля от добавки в раствор хлористого натрия.

Вследствие реакции $NiSO_4 + 2NaCl \rightleftarrows NiCl_2 + Na_2SO_4$ и соотношения $\gamma_{NiCl_2} > \gamma_{NiSO_4}$ можно ожидать, что $a_{Ni^{\cdot\cdot}} > a^0_{Ni^{\cdot\cdot}}$. Правда, с другой стороны, ввиду увеличения общей ионной концентрации раствора от добавки хлористого натрия для исследованных концентраций активность ионов никеля должна уменьшаться.

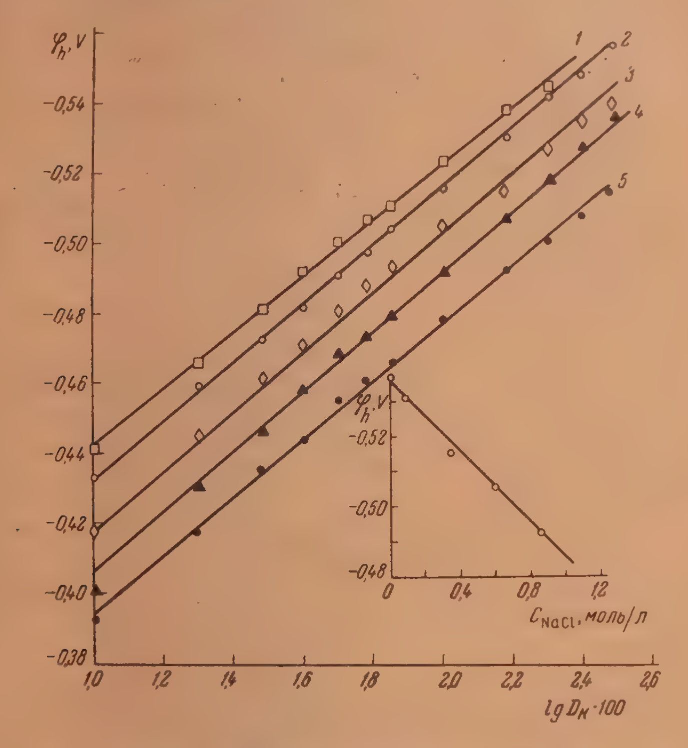



Рис. 2. Влияние концентрации хлористого натрия на потенциалы выделения никеля при разных плотностях тока. Раствор содержит: $NiSO_4$ — 0,86 моль/л; $H_3BO_3$ — 0,32 моль/л; NaCl, *1* — 0; *2* — 0,086; *3* — 0,34; *4* — 0,60; *5* — 0,86 моль/л; pH = 4,5; $t = 55°$

Поскольку, однако, количественное влияние обоих этих факторов на активность ионов никеля неизвестно, мы в первом приближении примем, что $a_{Ni^{\cdot\cdot}} = a^0_{Ni^{\cdot\cdot}}$. Тогда расчет $\psi_1$-потенциала по формуле (6) приводит к следующим величинам:

| $c_{NaCl}$, моль/л | $\psi_1$, V |
|---|---|
| 0 | 0,000 |
| 0,086 | —0,003 |
| 0,36 | —0,012 |
| 0,60 | —0,020 |
| 0,86 | —0,028 |

Сопоставление этих величин с данными, рассчитанными Л. С. Рейшахритом и В. Л. Хейфецем [24] из измерений выходов по току никеля, показывает удовлетворительное совпадение.

## Определение адсорбционного потенциала из данных по совместному разряду ионов

Этот способ определения $\psi_1$-потенциала в основном идентичен с примененным Л. С. Рейшахритом и В. Л. Хейфецем [24].

Если торможение процесса выделения двух сортов ионов на катоде определяется только замедленным разрядом, то мы можем написать уравнение О. А. Есина [13] в следующем виде:

$$\frac{\eta_1}{\eta_2} = \frac{D_{k1}}{D_{k2}} = \frac{k_1 a_1}{k_2 a_2} e^{-(\alpha_1 z_1 - \alpha_2 z_2)\frac{F\varphi}{RT}} e^{-(\beta_1 z_1 - \beta_2 z_2)\frac{F\psi_1}{RT}}, \quad (7)$$

где $\eta_1$ и $\eta_2$ — выходы по току обоих разряжающихся сортов ионов. В случае совместного разряда ионов никеля и водорода после логарифмирования уравнения (7) получим

$$\lg\frac{\eta_{Ni}}{\eta_{H^\cdot}} = \lg\frac{k_{Ni}}{k_H} + \lg a_{Ni^{\cdot\cdot}} + pH + (\alpha_H - 2\alpha_{Ni})\frac{2{,}3F\varphi}{RT} + (\beta_H - 2\beta_{Ni})\frac{2{,}3F\psi_1}{RT}. \quad (8)$$

Для одних и тех же значений pH, но при разных концентрациях хлористого натрия в растворе, из (8) получим

$$\lg\left(\frac{\eta_{Ni}}{\eta_H}\right)' - \lg\left(\frac{\eta_{Ni}}{\eta_H}\right)'' = \lg\frac{a'_{Ni^{\cdot\cdot}}}{a''_{Ni^{\cdot\cdot}}} + \frac{2{,}3F(\alpha_H - 2\alpha_{Ni})}{RT}(\varphi' - \varphi'') + \frac{2{,}3F(\beta_H - 2\beta_{Ni})}{RT}(\psi'_1 - \psi''_1). \quad (9)$$

Определим $(\varphi' - \varphi'')$ из формулы (1), получим

$$\varphi' - \varphi'' = \frac{\beta_{Ni}}{\alpha_{Ni}}(\psi''_1 - \psi'_1) + \frac{2{,}3\,RT}{2\alpha_{Ni}F}\lg\frac{a'_{Ni^{\cdot\cdot}}}{a''_{Ni}}. \quad (10)$$

Подставим значение $(\varphi' - \varphi'')$ из (10) в (9)

$$\lg\left(\frac{\eta_{Ni}}{\eta_H}\right)' - \lg\left(\frac{\eta_{Ni}}{\eta_H}\right)'' = \left(1 + \frac{2{,}3^2(\alpha_H - 2\alpha_{Ni})}{2\alpha_{Ni}}\right)\lg\frac{a'_{Ni^{\cdot\cdot}}}{a''_{Ni^{\cdot\cdot}}} + \frac{2{,}3F}{RT}\left[\left(\frac{\beta_{Ni}(\alpha_H - 2\alpha_{Ni})}{\alpha_{Ni}}\right) - (\beta_H - 2\beta_H)\right](\psi''_1 - \psi'_1). \quad (11)$$

После подстановки численных значений (11) превращается в

$$\lg\left(\frac{\eta_{Ni}}{\eta_H}\right)' - \lg\left(\frac{\eta_{Ni}}{\eta_H}\right)'' = -0{,}985\lg\frac{a'_{Ni^{\cdot\cdot}}}{a''_{Ni^{\cdot\cdot}}} + 20{,}3(\psi''_1 - \psi'_1). \quad (12)$$

Определим далее из (6) $\lg\frac{a'_{Ni^{\cdot\cdot}}}{a''_{Ni^{\cdot\cdot}}}$

$$\lg\frac{a'_{Ni^{\cdot\cdot}}}{a''_{Ni}} = \frac{\psi'_1 - \psi''_1}{0{,}054} - 0{,}605(c''_{NaCl} - c'_{NaCl}). \quad (13)$$

**Подставим (13) в (12) и окончательно получим**

$$\lg\left(\frac{\eta_{Ni}}{\eta_H}\right)' - \lg\left(\frac{\eta_{Ni}}{\eta_H}\right)'' = -38{,}50(\psi_1' - \psi_1'') + 0{,}595\,(c'_{NaCl} - c''_{NaCl}). \qquad (14)$$

По уравнению (14) из значений выходов по току, полученных при электролизе с разным содержанием хлористого натрия в растворе, легко рассчитать сдвиг адсорбционного потенциала. Для этого были проведены две серии опытов определения выхода по току никеля как функции pH раствора. Первый из растворов, кроме сульфата никеля и борной кислоты,

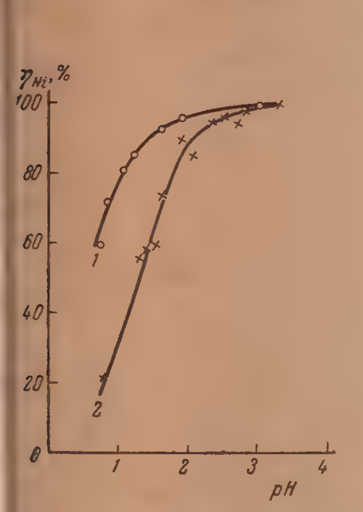



Рис. 3. Влияние pH на катодный выход по току никеля. Электролит содержит: $NiSO_4$ — 0,86 моль/л; $H_3BO_3$ — 0,32 моль/л; NaCl, *1* — 0,86; *2* — 0,086 моль/л; $D_к = 0{,}017$ А/см²; $t = 55°$

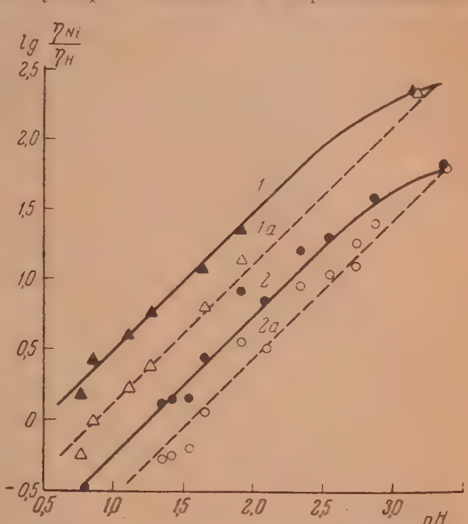



Рис. 4. Зависимость катодного выхода по току никеля от pH в координатах $\lg\frac{\eta_{Ni}}{\eta_H}$ — pH. *1* и *1a* отвечают кривой *1* рис. 3, а *2* и *2a* — кривой *2* того же рисунка

содержал еще 0,86 моль/л NaCl, а второй — 0,086 моль/л NaCl. Результаты представлены на рис. 3. Значения pH в этих опытах измерены при температуре опыта 55°. Как видно из рисунка, кривые $\eta$ — pH получились обычного типа.

На рис. 4 эти же кривые изображены в координатах $\lg\frac{\eta_{Ni}}{\eta_H}$ — pH (кривые *1* и *2*).

Полученные прямые линии с угловым коэффициентом, равным единице, свидетельствуют своим характером о справедливости теории замедленного разряда ионов никеля и ионов водорода на никеле *.

Кривые *1* и *2*, однако, нуждаются в некоторых поправках, так как специальными измерениями было установлено, что потенциалы выделения никеля являются зависящими от pH и, начиная с pH~2,0—2,5, линейно снижаются примерно на 0,04 V (максимальный сдвиг). Это изменение потенциала $\varphi$ согласно формуле (8) приводит к смещению экспериментальных точек, и прямые располагаются соответственно ниже, не меняя, впрочем, своего характера (кривые *1a* и *2a*). Сдвиг кривых равен 0,675, что приводит к $(\psi_1' - \psi_1'') = 0{,}029$ V. Без введения поправки на изменение $\varphi$ с pH величина $(\psi_1' - \psi_1'')$ рассчитывается равной 0,032 V. Оба значения

* Из этих данных также следует что при 55° в условиях опытов отсутствует заметная концентрационная поляризация разряда ионов никеля и водорода.

хорошо совпадают с разностью $(\psi_1' - \psi_1'')$, определяемой из таблицы и равной 0,025 V. Последнее свидетельствует также о незначительном изменении активности ионов никеля от добавки в электролит хлористого натрия.

## ВЫВОДЫ

1. Проведены измерения поляризационных кривых выделения никеля и определены катодные выходы по току металла как функции pH при разных концентрациях NaCl в электролите.

2. Двумя способами рассчитаны $\psi_1$-потенциалы, возникающие от добавки в раствор хлористого натрия. Величины $\psi_1$-потенциалов оказались совпадающими друг с другом и с литературными данными [24].

3. Полученные результаты были сопоставлены с теорией замедленного разряда и во всех случаях оказались согласующимися с ней.

Поступила
5.III.1953

## ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Ройтер, В. А. Юза и Е. С. Полуян, Журн. физ. химии, 13, 605, 1939.
2. В. А. Ройтер, Е. С. Полуян и В. А. Юза, Журн. физ. химии, 13, 805, 1939.
3. В. А. Юза и Л. Д. Копыл, Журн. физ. химии, 14, 1074, 1940.
4. О. А. Есин и М. А. Лошкарев, Журн. физ химии, 13, 186, 1939.
5. М. Фольмер, Журн. физ. химии, 5, 319, 1934.
6. В. А. Ройтер и В. А. Юза, Сборник трудов к XXV-летию Института физич. химии им. Л. В. Писаржевского, 1950.
7. Н. А. Изгарышев, Труды II всесоюзной конференции по теоретической и прикладной электрохимии, Киев, 1949.
8. Н. А. Изгарышев и С. В. Горбачев, Курс теоретической электрохимии, Госхимиздат, 1951.
9. А. Н. Фрумкин, Zs. phys. Chem. (A), 164, 121, 1933.
10. А. Н. Фрумкин, Журн. физич. химии, 24, 244, 1950.
11. А. Т. Ваграмян, Электрокристаллизация металлов, Изд-во АН СССР, 1950.
12. Б. В. Дроздов, Журн. прикл. химии, 22, 716, 1949.
13. О. А. Есин, Журн. физ. химии, 6, 795, 1935.
14. F. Foerster, Zs. Elektroch., 22, 94, 1916.
15. Н. А. Изгарышев и Х. М. Равикович, Zs. phys. Chem., 140, 235, 1929.
16. А. Л. Ротинян, В. Я. Зельдес и Э. Ш. Иоффе, Рефераты докладов на Совещании по электрохимии, Москва, 1950.
17. А. Н. Фрумкин и Я. М. Колотыркин, ДАН, 33, 446, 561, 1941.
18. F. Salt, Discussions Farad. Soc., № 1, 169, 1947.
19. Ю. В. Баймаков и Л. М. Евланников, Журн. физ. химии, 25, 483, 1951.
20. С. И. Березина, Г. С. Воздвиженский и Г. П. Дезидерьев, ДАН, 77, 53, 1951.
21. F. Foerster и K. Georgi, Zs. phys. Chem., Bodenstein. Festband, 1931.
22. Г. В. Акимов, Теория и методы исследования коррозии металлов, 1945.
23. З. Иофа, Б. Кабанов, Е. Кучинский и Ф. Чистяков, Журн. физ. химии, 13, 1105, 1939.
24. Л. С. Рейшахрит, Диссертация, ЛГУ, 1952.

# К ВОПРОСУ О ПРИЧИНАХ УДЕРЖИВАЮЩЕЙ СПОСОБНОСТИ ПОРИСТЫХ АДСОРБЕНТОВ

*А. Д. Гринберг, Д. Н. Стражеско и М. В. Товбин*

При десорбции с пористых сорбентов часть поглощенного вещества огда практически не удается извлечь током газа или растворителя. этих случаях говорят о том, что сорбент проявляет удерживающую особность по отношению к адсорбированному веществу. Удерживающая особность пористых сорбентов часто вызывает значительные потери в оизводствах, в которых используются процессы адсорбции и десорбии. В связи с этим выяснение причин, вызывающих удерживающую спобность пористых адсорбентов, и разработка методов ее изменения едставляют не только теоретический, но и практический интерес.

Одним из авторов [1] было высказано предположение о том, что приной удерживающей способности пористых адсорбентов является возкновение при десорбции квазиравновесного состояния, при котором пракически все десорбирующееся вещество успевает вновь поглотиться свободй частью поверхности адсорбента, в связи с чем суммарная скорость блюдаемого процесса падает почти до нуля. Ряд косвенных подтвержений этого предположения был получен при изучении кинетики десорби иода с активированного угля током растворителя [2].

В настоящей работе мы поставили своей целью проверить указанное едположение о причине удерживающей способности пористых адсорнтов, используя метод меченых атомов.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Кинетика десорбции веществ с пористых адсорбентов всегда изучась при значительных степенях заполнения их поверхности. При этом, к уже отмечалось [2], скорость процесса определяется диффузионными кторами. В связи с большими экспериментальными трудностями, возкающими при измерении крайне малых скоростей процесса, кинетика орбции при величинах адсорбции, меньших удерживающей способности, настоящего времени не изучалась. Между тем результаты подобного ледования могли бы быть использованы для выяснения причин, вызыющих удерживающую способность пористых адсорбентов.

Действительно, если исходить из предположения о том, что крайне лая скорость десорбции, наблюдаемая при величинах адсорбции, меньх удерживающей способности, обуславливается тем, что некоторая ть вещества очень прочно удерживается поверхностью адсорбента к это допускает Чаней [3]), то следовало бы ожидать, что при таких личинах адсорбции скорость процесса не должна зависеть от диффузиных факторов и будет определяться истинной кинетикой десорбции оростью наиболее медленного процесса). Этот вывод и представляло терес проверить, используя метод меченых атомов.

Нами была изучена кинетика десорбции иода с активированного угля и незначительных степенях заполнения его поверхности током четыреххористого углерода. Выбор иода в качестве объекта исследования, как в предыдущей работе, обуславливался следующими соображениями: уголь проявляет по отношению к иоду значительную удерживающую

способность, и 2) иод легко и с достаточной точностью определяется аналитически, даже при самых малых концентрациях.

В качестве растворителя при изучении кинетики десорбции мы выбрал четыреххлористый углерод в связи с тем, что, как показали М. М. Дубинин и Е. Д. Заверина [4], процесс адсорбции иода углем из раствора в CCl не сопровождается побочными, осложняющими адсорбцию явлениями.

Препараты, использованные в работе, были химически чистыми. Иод дважды суб лимировали с KJ и CaO. Четыреххлористый углерод (химически чистый) обезвожи вался над плавленым хлористым кальцием и перегонялся, причем собиралась фрак ция, кипящая в пределах от 76 до 76.5° С (при 760 мм рт. ст.).

В качестве адсорбента применялся березовый уголь, частично обеззоленны и активированный, как и в предыдущей работе, по методу, предложенному М. М. Дуби ниным [5]. Уголь после активации просеивался и для опытов использовалась фрак ция с диаметром зерен в пределах от 2 до 3 мм.

Характеристика применявшегося угля приведена в табл. 1.

Таблица 1

**Характеристика угля**

| | |
|---|---|
| Влажность | 0,58% |
| Зольность | 0,11% |
| Гравиметрический удельный вес | 0,22 г/см³ |
| Кажущийся удельный вес | 0,59 г/см³ |
| Истинный удельный вес | 1,78 г/см³ |
| Пористость | 66,7% |

Методика проведения опытов сводилась к следующему. 1 г активированного угл в течение суток выдерживался при комнатной температуре в 10 мл раствора иода, ме ченного радиоактивным изотопом $J^{131}$ в четыреххлористом углероде. Количеств иода в растворе было меньше удерживающей способности угля*, и поэтому он практи чески полностью адсорбировался (раствор совершенно обесцвечивался). Затем угол переносился в сосуд для измерения скорости десорбции. Десорбция проводилас в динамических условиях, причем через слой угля с известной скоростью протека четыреххлористый углерод. Постоянство скорости тока жидкости через слой угл достигалось благодаря применению сосуда с насадкой, описанной в предыдущей ра боте [2]. Четыреххлористый углерод после прохождения через слой угля собирал в приемники, которые периодически сменялись, и концентрация иода в полученн после десорбции растворе определялась путем измерения его радиоактивности. Д этого иод из раствора в четыреххлористом углероде извлекался известным объем 0.02N раствора $Na_2S_2O_3$, после чего водный раствор отделялся от четыреххлористо углерода и некоторый объем его (обычно 1 мл) наносился на беззольный филь заранее пропитанный 0.5 мл 0.01N $AgNO_3$. Радиоактивность полученных образц измерялась обычным способом [6] при помощи счетчика Гейгера — Мюллер причем учитывались все необходимые поправки. Для измерений всегда брали д параллельных образца раствора и при расчетах пользовались средними из набл денных значений активности**.

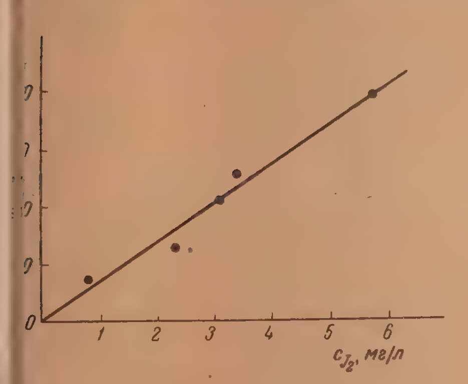
Активность исходного раствора иода была достаточно высокой, ч позволяло определять его концентрацию в жидкости после десорбц с большой точностью (даже при самых малых значениях скорости десор ции возможная ошибка при вычислении концентрации раствора не пр вышала 3—4%). Все опыты проводились при постоянной температу 23 ± 0.5°C и при двух скоростях тока четыреххлористого углеро ($v$ = 5 и 25 мл/мин.). Параллельно тем же методом (по радиоактивност определялось и содержание иода в четыреххлористом углероде, остающем после адсорбции иода углем. Это позволило установить вид изотер

* Предварительными опытами было установлено, что удерживающая способнос применявшегося угля по отношению к иоду из раствора в четыреххлористом углерс равнялась 72—75 мг/г.

** Расхождения между параллельными измерениями активности образцов обыч не превышали 1—2%.

асорбции иода при незначительных степенях заполнения поверхности угля. Полученные результаты, приведенные на рис. 1, указывают на то, что даже при самых малых степенях заполнения поверхности адсорбция иода углем протекает обратимо. Из рисунка также видно, что при незначительных степенях заполнения поверхности угля наблюдается примерно линейная зависимость между адсорбированным количеством иода и его равновесной концентрацией в растворе.

Результаты измерений скорости десорбции иода с угля при незначительных степенях заполнения его поверхности приведены на рис. 2. Как видно из рисунка, при небольших степенях заполнения поверхности угля скорость десорбции в первом приближении линейно зависит от величины адсорбции ($a$). На кинетику процесса при этих условиях сильно влияет скорость тока растворителя (скорость процесса примерно




с. 1. Изотерма адсорбции иода углем и незначительных степенях заполнения поверхности

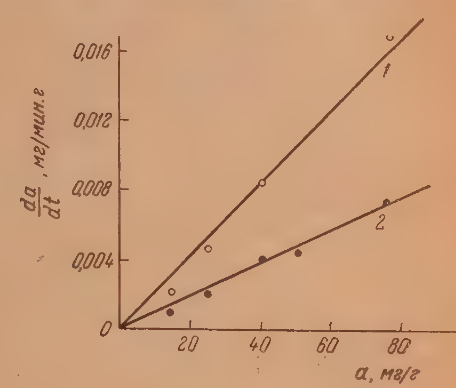



Рис. 2. Зависимость скорости десорбции иода от степени заполнения поверхности угля. ⊙ — $v$ = 25 мл/мин.; ● — $v$ = 5 мл/мин.

ропорциональна $v_{0,5}$). Этот факт противоречит взглядам Чанея на ричину удерживающей способности угля, так как он указывает на то, что и при величинах адсорбции, меньших удерживающей способности, кинетика процесса определяется диффузионными факторами (не скоростью истинной десорбции). Таким образом причину малой скорости десорбции при небольших величинах адсорбции следует искать в прочности связи поглощенного вещества с углем, а в особенностях транспорта адсорбтива к внешней поверхности адсорбента: благодаря незначительной степени заполнения поверхности угля десорбирующееся вещество успевает тотчас же вновь поглотиться свободными участками ой поверхности.

Для проверки развиваемого предположения о причине удерживающей способности пористых адсорбентов мы изучали также кинетику изотопного обмена между иодом, адсорбированным углем, и иодом, находящимся в растворе.

Если исходить из допущения Чанея, то можно было бы ожидать, что обмен между растворенным иодом и иодом, адсорбированным, при величинах адсорбции, меньших удерживающей способности, будет протекать значительно медленнее, чем при большей степени заполнения угля (при величинах адсорбции, превышающих удерживающую способность). Для проверки правильности этого вывода мы также применили метод меченых атомов. Опыты ставились следующим образом: 1 г активированного угля выдерживался в течение суток в 10 мл раствора меченого иода в четыреххлористом углероде. После этого уголь с известным содержанием меченого иода переносился в сосуд с пришлифованной пробкой, и к нему добавляли

100 мл раствора неактивного иода в четыреххлористом углероде. Раство с углем помещался на болталку, работавшую с постоянной скоростью (120—125 качаний в минуту). Периодически отбирались пробы раствора для анализа и в них определяли общее содержание иода (объемно-аналитически) и содержание меченого иода так же, как и в предыдущей серии опытов.

Полученные результаты приведены в табл. 2.

Таблица 2

| № опыта | Время в минутах | Объем раствора в мл | Общее содержание иода в мг | | Содержание меченого иода в мг | | % обмена | % адсорбции |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | в растворе | на угле | в растворе | на угле | | |
| 1 | 0 | 102 | 631,2 | 25,7 | 0,00 | 25,70 | 0,0 | — |
| | 2 | 98 | 534,5 | 100,6 | 4,12 | 21,41 | 19,1 | 15,3 |
| | 5 | 94 | 460,8 | 154,7 | 6,22 | 19,04 | 32,9 | 26,3 |
| | 10 | 90 | 386,1 | 212,3 | 7,52 | 17,40 | 46,8 | 38,0 |
| | 20 | 86 | 305,7 | 278,5 | 7,82 | 16,74 | 60,9 | 51,5 |
| | 30 | 82 | 256,2 | 315,5 | 8,04 | 16,13 | 74,2 | 59,1 |
| | 60 | 78 | 181,6 | 380,8 | 6,33 | 17,51 | 82,2 | 72,4 |
| | 28 час. | 74 | 68,0 | 490,7 | 2,66 | 21,03 | 92,3 | 94,8* |
| 2 | 0 | 102 | 681,0 | 76,95 | 0,00 | 76,95 | 0,00 | — |
| | 2 | 98 | 540,5 | 145,45 | 7,00 | 69,67 | 11,6 | 13,3 |
| | 5 | 94 | 478,1 | 187,55 | 10,55 | 65,67 | 19,3 | 21,5 |
| | 10 | 90 | 408,1 | 239,45 | 14,24 | 61,35 | 29,9 | 31,5 |
| | 20 | 86 | 337,3 | 294,55 | 17,24 | 57,55 | 43,2 | 42,2 |
| | 30 | 82 | 291,4 | 326,25 | 17,21 | 56,59 | 49,7 | 48,3 |
| | 60 | 78 | 219,9 | 386,55 | 18,18 | 54,75 | 68,7 | 60,0 |
| | 28 час. | 74 | 86,1 | 515,04 | 10,18 | 62,20 | 98,3 | 85,1 |
| 3 | 0 | 102 | 641,0 | 149,8 | 0,00 | 149,80 | 0,0 | — |
| | 2 | 98 | 558,5 | 209,5 | 11,03 | 138,31 | 11,0 | 10,7 |
| | 5 | 94 | 495,4 | 251,5 | 17,82 | 130,77 | 18,1 | 18,3 |
| | 10 | 90 | 441,2 | 285,1 | 22,48 | 125,11 | 25,1 | 24,4 |
| | 20 | 86 | 374,2 | 335,7 | 30,38 | 115,80 | 39,4 | 33,4 |
| | 30 | 82 | 328,6 | 367,8 | 29,91 | 114,81 | 42,9 | 39,1 |
| | 60 | 78 | 262,9 | 418,0 | — | — | — | 48,2 |
| 4 | 0 | 102 | 646,3 | 77,0** | 0,00 | 77,0 | 0,0 | — |
| | 2 | 98 | 588,5 | 110,8 | 3,36 | 73,51 | 5,2 | 7,9 |
| | 5 | 94 | 520,0 | 156,4 | 5,25 | 71,39 | 8,9 | 15,8 |
| | 10 | 90 | 454,4 | 202,5 | 8,73 | 67,52 | 16,6 | 25,0 |
| | 20 | 86 | 381,5 | 257,6 | 11,42 | 64,31 | 25,3 | 35,9 |
| | 30 | 82 | 331,6 | 291,3 | 14,17 | 60,88 | 35,5 | 42,6 |
| | 60 | 78 | 260,0 | 349,6 | 15,72 | 58,53 | 49,6 | 54,2 |
| | 28 час. | 74 | 101,6 | 502,6 | 12,38 | 61,20 | 100,0 | 84,7 |
| 5 | 0 | 103 | 1370,0 | 77,2** | 0,00 | 77,20 | 0,0 | — |
| | 2 | 99 | 1237,5 | 159,7 | 4,21 | 72,82 | 6,2 | 11,8 |
| | 5 | 95 | 1111,8 | 238,5 | 7,91 | 68,79 | 12,5 | 23,1 |
| | 10 | 91 | 1003,7 | 302,3 | 10,89 | 65,33 | 18,6 | 32,2 |
| | 20 | 87 | 874,3 | 391,5 | 16,48 | 58,98 | 31,6 | 44,9 |
| | 30 | 83 | 783,3 | 444,8 | 17,64 | 56,97 | 37,1 | 52,6 |
| | 60 | 79 | 643,8 | 551,7 | 23,54 | 49,88 | 59,6 | 67,8 |
| | 28 час. | 75 | 468,8 | 699,4 | 27,33 | 44,63 | 94,6 | 89,0 |

* При вычислении процента адсорбции не учитывалось количество иода, уже находившееся на угле до начала опыта.

** В опытах № 4 и 5 адсорбция меченого иода на угле проводилась за несколько суток до начала измерений скорости обмена.

Как видно из таблицы, обмен между адсорбированным иодом и иодом находящимся в растворе, идет с большой скоростью, соизмеримой с скоростью адсорбции (процент обмена и процент адсорбции за данный

резок времени сравнительно мало отличаются друг от друга). Факторы. скоряющие адсорбцию (например, увеличение концентрации раствора). величивают также и скорость изотопного обмена. Все это позволяет редположить, что изотопный обмен в изученной системе происходит в зультате процессов адсорбции и десорбции (десорбция одних молекул да с угля и поглощение других из раствора).

В связи с этим полученные данные по кинетике обмена могут также ть некоторые указания о состоянии вещества в адсорбционном слое. ак видно из таблицы, скорость обмена между адсорбированным и расоренным иодом мало зависит от степени заполнения поверхности угля ри величинах адсорбции, меньших удерживающей способности, процент мена за данное время оказывается даже несколько выше, чем при больих степенях заполнения поверхности угля.) Этот факт, противоречащий глядам Чанея, свидетельствует о том, что состояние вещества в адсорбонном слое при величинах адсорбции, меньших и больших удерживащей способности, фактически одинаково.

Таким образом, изучение кинетики обмена иода, и в особенности зультаты предыдущей серии опытов, указывают на то, что причину держивающей способности пористых адсорбентов надо искать не в особом стоянии адсорбированного при небольших степенях заполнения поверхсти вещества, а, повидимому, в условиях транспорта адсорбтива к ешней поверхности адсорбента.

При изучении кинетики изотопного обмена между адсорбированным растворенным иодом обращает на себя внимание тот факт, что скорость мена адсорбированного иода зависит от продолжительности его нахождея в адсорбционном слое. Свежеадсорбированный иод обменивается знательно скорее, чем иод, продолжительное время находившийся угле. Этот факт, требующий еще дополнительного изучения, повидимому, указывает на то, что распределение адсорбированного вещества поверхности угля не однозначно определяется величиной адсорбции то согласуется с результатами, полученными в предыдущей работе [2]).

Авторы выражают благодарность проф. А. И. Бродскому, за интес к настоящей работе и ценные советы.

## ВЫВОДЫ

1. При помощи метода меченых атомов изучена кинетика десорбции да с активированного угля током четыреххлористого углерода при больших величинах адсорбции (меньших удерживающей способности ля).

2. Показано, что и при таких величинах адсорбции скорость десорбции ределяется диффузионными факторами. Это указывает на то, что удерживающая способность пористых адсорбентов обуславливается не особым стоянием адсорбированного при малых степенях заполнения поверхсти вещества, а условиями транспорта адсорбтива из микропор к внешй поверхности адсорбента.

3. Изучена кинетика изотопного обмена между иодом, адсорбированным лем, и иодом, растворенным в четыреххлористом углероде. Высказано редположение о том, что этот обмен происходит в результате процессов сорбции и десорбции.

4. Изучение кинетики изотопного обмена между адсорбированным ри различных степенях заполнения поверхности) и растворенным иодом зволяет сделать вывод, что состояние вещества в адсорбционном слое и величинах адсорбции, меньших и бо́льших удерживающей способсти, принципиально одно и то же.

5. Полученные результаты подтверждают предположение о том, что держивающая способность пористых адсорбентов обуславливается возкновением при десорбции квазиравновесного состояния, при котором

почти все десорбирующееся вещество успевает поглотиться свободной частью поверхности адсорбента, вследствие чего скорость наблюдаемого процесса падает практически до нуля.

Академия наук УССР
Институт физической химии
им. Л. В. Писаржевского,
Институт гидробиологии

Поступила
7.III.1953

ЛИТЕРАТУРА

1. М. В. Товбин, Исследование в области кинетики гетерогенных процессов, Диссертация, Киев, 1944.
2. М. В. Товбин и А. Д. Гринберг, Журн. физ. химии, 26, 196, 1952.
3. N. K. Chaney, A. B. Ray a. A. St. John, Ind. Eng. Chem., 15, 1244, 1923.
4. М. М. Дубинин и Е. Д. Заверина, Журн. физ. химии, 4, 308, 1933.
5. М. М. Дубинин, ЖРФХО, 60, 859, 928.
6. М. Камен, Радиоактивные индикаторы в биологии, ИИЛ, Москва, 1948
7. Г. Хэвеши, Радиоактивные индикаторы, ИИЛ, Москва, 1950.

# ИССЛЕДОВАНИЕ АДСОРБЦИОННЫХ ЯВЛЕНИЙ НА РТУТИ В СПИРТОВОДНЫХ РАСТВОРАХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

*Р. С. Майзлиш, И. П. Твердовский и А. Н. Фрумкин*

Изучение адсорбции этилового спирта из спиртоводных растворов, насыщенных солью, на границе с ртутью при различных ее поляризациях, с одной стороны, и на границе с воздухом,—с другой, позволяет изучить влияние электрического поля на адсорбцию органических молекул и провести сравнение структур поверхностного слоя на обеих границах раздела.

Гиббс установил соотношения, позволяющие определить величины адсорбции на границе раздела двух фаз по изменению пограничного натяжения с составом системы. Для получения определенных численных значений поверхностного избытка или адсорбции Г какого-либо компонента необходимо выбрать положение границы раздела в неоднородной области между двумя объемными фазами. Общее уравнение Гиббса применимо к любому положению этой поверхности раздела. Обычно применяемое адсорбционное уравнение Гиббса является частным случаем общего уравнения, который соответствует такому положению делящей поверхности, когда поверхностный избыток одного из компонентов равен нулю.

Для границы со ртутью изменение пограничного натяжения с активностью поверхностно-активного вещества может быть определено из электрокапиллярных измерений. Этот метод и был использован нами в настоящей работе.

Имеющиеся в литературе данные по электрокапиллярным измерениям относятся к спиртоводным растворам, равноконцентрированным относительно соли, в то время как применение уравнения Гиббса для расчета адсорбции требует постоянства активности соли. Кроме того, при расчете адсорбции поверхностно-активного вещества влиянием соли на активность спирта либо пренебрегали совсем, либо считали его незначительным и пользовались при расчете величиной активности изучаемого компонента в соответствующей двойной системе без соли. На это обстоятельство уже указывалось в одной из наших работ [1]. Из-за отсутствия в литературе данных по активности спирта в таких тройных системах, в которых активность соли была бы постоянна, расчеты адсорбции не могли быть проведены с достаточной точностью.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Электрокапиллярные измерения производились нами в спиртоводных растворах, носыщенных солью, в которых одновременно была также определена активность спирта и воды [2], так как присутствие соли изменяет активность обоих компонентов раствора. В качестве электролитов были избраны NaCl и $NH_4Cl$, которые заметно растворяются в концентрированных спиртовых растворах, а $NH_4Cl$ — и в безводном спирте. Соль вводилась в раствор до состояния насыщения в присутствии твердой фазы. Все измерения производились при 30°С. В этих условиях NaCl и $NH_4Cl$ в твердой фазе не образуют гидратов и сольватов, и, таким образом, в системе всегда осуществлялось равновесие относительно одинаковой по составу твердой фазы.

Поверхностное натяжение спиртоводных растворов на границе с воздухом измерялось для тех же растворов методом наибольшего давления пузырьков. Электрокапиллярные измерения производились при помощи капиллярного электрометра Гуи. Ртуть очищалась встряхиванием с хромовой смесью (3%-ный раствор бихромата калия в 15% $H_2SO_4$) в делительной воронке, затем тщательно промывалась водой и многократно пропускалась через колонку, заполненную подкисленным азотной кислотой 5%-ным раствором $Hg_2(NO_3)_2$. Тщательно промытая дестиллированной водой и высушенная ртуть затем дважды перегонялась. Очистка реактивов описана нами ранее [2]. Все опыты со спиртоводными растворами производились в термостате при температуре 30,00° ± 0,02° С.

Калибровка капилляра производилась при комнатной температуре, поправка на которую вводилась затем в формулу, по которой рассчитывалось пограничное натяжение. Калибровочная электрокапиллярная кривая измерялась в 1*N* растворе $Na_2SO_4$ относительно нормального каломельного электрода. Вспомогательным электродом при электрокапиллярных измерениях спиртоводных растворов служил хлорсеребряный электрод на основе платиновой спирали, впаянной в стеклянную трубку. Платиновая спираль серебрилась в растворе аргентоцианида калия, а затем хлорировалась по рецепту Кармоди [3]. Потенциал электрода проверялся относительно водородного электрода в 0,1*N* HCl и был равен 0,3510+0,0005 V.

Сосуд для электрокапиллярных измерений отличался от обычно применяемого наличием второй ячейки, соединенной с основной сифоном. Оба сосуда и сифон наполнялись исследуемым раствором. В основную ячейку через шлиф вводился капилляр электрометра, в дополнительную — хлорсеребряный электрод. Погрешность определения высоты ртутного столба, давящего на мениск ртути в капилляре, равна 0,4 мм, что составляет 0,10—0,15% измеряемой величины. Такова же относительная погрешность вычисляемой величины поверхностного натяжения. Воспроизводимость составляла в среднем 0,5 дин/см, что равно 0,2%.

Для измерения поверхностного натяжения на границе с воздухом мы пользовались прибором конструкции, предложенной М. Г. Воронковым [4], позволяющим продавливать пузырьки воздуха с очень малой скоростью, что достигается вращением поршня с винтовой нарезкой, присоединенного через тройник к капилляру. Для измерения давления служил спиртовый микроманометр.

## Электрокапиллярные измерения спиртоводных растворов, насыщенных NaCl и $NH_4Cl$

Для случая спиртоводных растворов, насыщенных NaCl, нами были измерены электрокапиллярные кривые ряда растворов, содержащих от 0 до 84% спирта в растворителе. Электрокапиллярные кривые для более концентрированных относительно спирта растворов измерить не удалось из-за низкой электропроводности последних. Результаты измерений приведены на рис. 1. На оси абсцисс отложен потенциал ртути $\varphi$ в вольтах относительно потенциала хлорсеребряного электрода в том же растворе ($\varphi = 0$ отвечает значению потенциала ртути, равному потенциалу вспомогательного электрода). На оси ординат отложено пограничное натяжение $\sigma$ в дин/см. Каждая точка кривой отвечает среднему значению, найденному из двух-трех параллельных опытов. Верхняя кривая — электрокапиллярная кривая насыщенного водного раствора NaCl, ее мы будем называть основной или исходной кривой. Измерения производились в интервале от 0 до —1,7 V. Положение катодного конца определялось наступающим электролизом раствора, положение анодного конца — наступающей при более положительных значениях $\varphi$ неподвижностью мениска.

Из рис. 1 видно, что с ростом концентрации спирта в растворителе максимум соответствующей кривой понижается по величине по сравнению с максимумом исходной кривой, сдвигаясь одновременно влево относительно него, в сторону меньшего катодного потенциала ртути. Электрокапиллярная кривая становится все более несимметричной; срез распространяется на все большую часть кривой.

Пограничное натяжение при потенциалах более катодных, чем потенциал электрокапиллярного максимума, сильно уменьшается при возрастании содержания спирта, причем первые порции спирта, прибавленные к воде, сильно понижают пограничное натяжение, последующие — все меньше. Электрокапиллярные кривые для 56,8 и 77,2% спирта уже близки друг к другу. Кривая для 84,1% спирта обладает характерной особенностью: лишь в области электрокапиллярного максимума она лежит несколько

иже предыдущей кривой. При всех остальных потенциалах она подни-
ается выше кривой для 77,2%, а при потенциалах, отвечающих анодному
катодному концам кривой, поднимается выше всех кривых.

Для системы этиловый спирт — вода — $NH_4Cl_{(насыщ.)}$ удалось из-
ерить полную серию электрокапиллярных кривых растворов, содер-

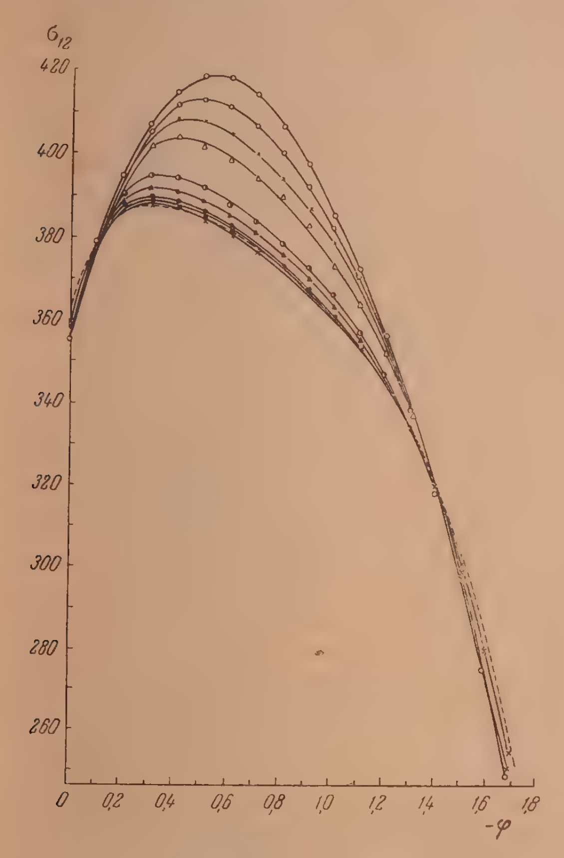



Рис. 1. Электрокапиллярные кривые в спиртоводных растворах, насыщенных хлористым натрием: ○ — вода; ◻ — 1,9%; × — 3,5%; △ — 6,0%; ◑ — 13,7%; ▲ — 26,4%; ● — 42,6%; ■ — 56,8%; × — 77,2%; --- —84,1% спирта в растворителе

жащих от 0 до 100% спирта в растворителе. В растворах, содержащих
9,7 и 99,8% спирта, наблюдалась малая подвижность ртутного мениска
в капилляре.

Результаты измерений пограничного натяжения для этих растворов
приведены на рис. 2 в тех же координатах. Электрокапиллярные кривые
рассматриваемой системы совершенно аналогичны электрокапиллярным
кривым спиртоводных растворов, насыщенных NaCl. Кривая для 85,3%
спирта расположена в случае присутствия $NH_4Cl$ так же, как кривая
для 84,1% спирта предыдущей системы. Последующие две кривые рас-
творов, содержащих 93,7 и 99,8% спирта, еще больше подчеркивают рас-
смотренную закономерность: чем меньше воды в растворе, тем выше
его пограничное натяжение при потенциалах, отвечающих анодному
и катодному концам электрокапиллярной кривой.

## Поверхностное натяжение спиртоводных растворов, насыщенных NaCl и $NH_4Cl$, на границе с воздухом

Поверхностное натяжение на границе с воздухом измерялось нами методом наибольшего давления пузырьков при 30°С. Результаты измерений поверхностного натяжения водноспиртовых растворов, не содержащих соли и насыщенных NaCl и $NH_4Cl$, приведены на рис. 3. По оси ординат отложено поверхностное натяжение $\sigma_{23}$ в дин/см, по оси абсцисс— весовой процент спирта в растворителе.

Для двойной системы спирт — вода наши данные сравнивались с результатоми Моргана и Пайдила [5], полученными по методу взвешивания капель (верхняя кривая рис. 3).

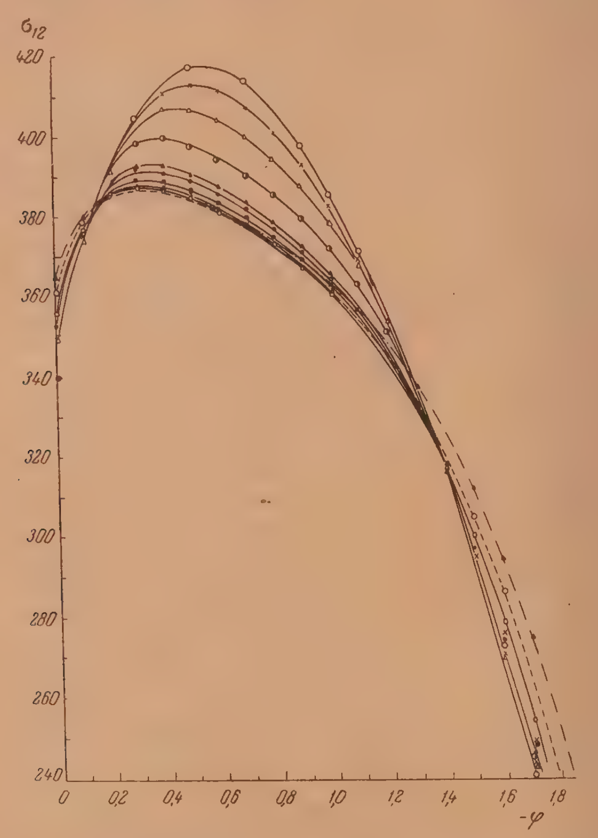



Рис. 2. Электрокапиллярные кривые в спиртоводных растворах, насыщенных хлористым аммонием; ○—вода; × — 3,0%; △ — 6,8%; ◑ — 15,1%; ▲ — 26,8%; • — 47,2%; ■ — 60,2%; × — 68,2%; □ — 85,3%; ○ — ○ — 93,7%; ▲ — ▲ —99,8% спирта

Как видно из рис. 3, соль повышает поверхностное натяжение воды, причем действие NaCl выражено сильнее, чем действие $NH_4Cl$.

При 30° С $\sigma_{H_2O} = 71{,}2$ дин/см; $\sigma_{H_2O + NaCl\,(насыщ.)} = 80{,}2$ дин/см и $\sigma_{H_2O + NH_4Cl\,(насыщ.)} = 78{,}6$ дин/см.

Спирт и соль влияют на поверхностное натяжение воды по-разному: спирт, являясь веществом поверхностно-активным, понижает $\sigma$ воды, соль же, напротив, повышает поверхностное натяжение. Одновременно повышая активность спирта, введение солей приводит к увеличению его адсорбции и дополнительному снижению поверхностного натяжения. Кривые, приведенные на рис. 3, передают суммарное действие соли.

Как видно из рисунка, влияние высаливания спирта солью сказывается сильнее, чем непосредственное повышение поверхностного натяжения, вызванное отрицательной адсорбцией соли, так как кривые для растворов, содержащих соль, расположены, за исключением начальной точки, ниже соответствующей кривой для двойной системы спирт — вода.

Чтобы исключить влияние высаливания спирта, значения поверхностного натяжения для различных растворов были нанесены на график относительно активности спирта в них. При этом получились кривые, изображенные на рис. 4. Из рис. 4 ясно видно действие солей на поверхностное

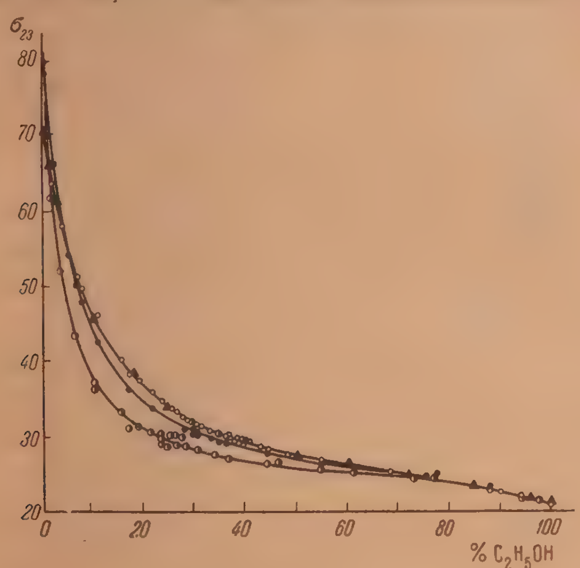



Рис. 3. Поверхностное натяжение на границе с воздухом: ○ — система спирт — вода (наши данные); ▲ — данные Моргана и Найдила; ● — система спирт — вода — хлористый аммоний; ◐ — система спирт — вода — хлористый натрий

натяжение спиртоводных растворов при постоянной активности спирта. Обе соли, как NaCl, так и $NH_4Cl$, повышают поверхностное натяжение спиртоводных растворов подобно тому, как они повышают его в случае чистой воды, и в случае спиртоводных растворов действие NaCl выражено сильнее, чем действие $NH_4Cl$.

Начиная с состава растворов, активность спирта в которых превышает 0,3, различие в действии солей перестает обнаруживаться. В растворах же с активностью спирта, превышающей 0,6, действие солей не сказывается совсем в связи с падением растворимости соли.

## Расчет адсорбции этилового спирта на ртути

Уравнение, соответствующее общему условию равновесия по Гиббсу при $T = \text{const}$, имеет вид:

$$d\sigma = -\sum_i \Gamma_i d\mu_i, \tag{1}$$

где $\sigma$ — поверхностное натяжение, $\Gamma_i$ — величина адсорбции $i$-х компонентов раствора, $\mu_i$ — их химические потенциалы.

Применив теорию Гиббса к поверхностному равновесию на границе раствор — ртуть, один из нас [6] вывел следующее адсорбционное уравнение:

$$d\sigma = -\Gamma_{Hg} d\mu_{Hg} - \Gamma_{H_2O} d\mu_{H_2O} - \Gamma_{Hg_2^{\cdot\cdot}} d\mu_{Hg_2^{\cdot\cdot}} - \sum_i \Gamma_i d\mu_i, \tag{2}$$

в котором смысл величин ясен из вышесказанного. В случае чистой ртути $d\mu_{Hg^{\cdot\cdot}} = 0$.

Выберем положение границы раздела таким, чтобы $\Gamma_{H_2O} = 0$. Тогда

$$d\sigma = -\Gamma_{Hg_2^{\cdot\cdot}} d\mu_{Hg_2^{\cdot\cdot}} - \sum_i \Gamma_i^{(1)} d\mu_i, \quad (3)$$

$\Gamma^{(1)}$ — адсорбция при выборе положения делящей поверхности, отвечающем $\Gamma_{H_2O} = 0$. Величины $\Gamma^{(1)}$ обозначают количества молей всех компонентов, которые должны быть введены в раствор при увеличении по-

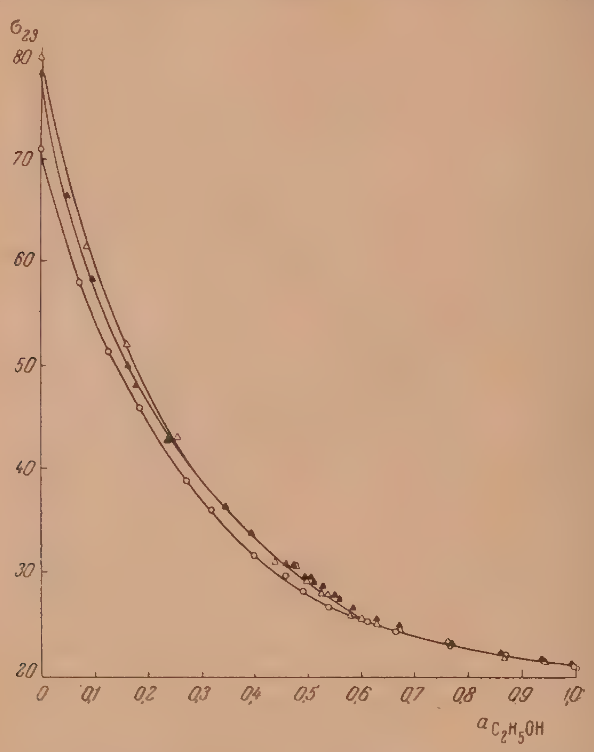



Рис. 4. Влияние солей на поверхностное натяжение спиртоводных растворов на границе с воздухом в зависимости от активности спирта: ○ — спирт — вода; ▲ — спирт — вода — $NH_4Cl$; △ — спирт — вода — NaCl

верхности ртути на 1 см², с тем чтобы концентрация соответствующих веществ в растворе не изменилась.

Введение ионов $Hg_2^{\cdot\cdot}$ в раствор при увеличении поверхности должно компенсировать изменение концентрации, связанное с заряжением поверхности раздела ртуть — раствор. Если обозначить через $\varepsilon$ плотность заряда на этой границе раздела, то

$$\Gamma_{Hg_2^{\cdot\cdot}} = \frac{\varepsilon}{2F}. \quad (4)$$

Вместо величины $d\mu_{Hg_2^{\cdot\cdot}}$ можно ввести в уравнение (3) величину $d\varphi$, где $\varphi$ — разность потенциалов между ртутью и раствором, измеренная относительно любого постоянного электрода сравнения

$$d\mu_{Hg_2^{\cdot\cdot}} = 2F d\varphi. \quad (5)$$

Из (3), (4) и (5) следует, что

$$d\sigma = -\varepsilon d\varphi - \sum_i \Gamma_i^{(1)} d\mu_i. \qquad (6)$$

Уравнение (6) удобно применять к результатам электрокапиллярных измерений в разбавленных растворах. Сравнивая величины $\sigma$ при условии постоянства $\varphi$ и величины $\mu_i$ для всех компонентов, кроме одного, нетрудно найти величину $\Gamma^{(1)}$ для этого компонента.

Однако уравнение это не применимо к концентрированным растворам и, в частности, к случаю перехода от одного растворителя к другому, так как в этом случае потенциалы электродов сравнения не могут быть сопоставлены друг с другом и, следовательно, не может быть выполнено условие их постоянства.

Если пользоваться постоянным электродом сравнения, вынесенным из раствора, как это делали, например, А. Н. Фрумкин [7] и Окрент [8], то возникают трудности, связанные с невозможностью вычисления потенциалов на границе двух растворов различного состава, когда оба они не являются разбавленными растворами в одном и том же растворителе. Поэтому для применения к концентрированным системам уравнению (3) необходимо придать другую форму.

Проведем эти преобразования для случая рассматриваемой нами системы, в состав которой входят вода, спирт, ионы ртути, натрия (или $NH_4^{\cdot}$ и хлора). В этом случае

$$d\sigma = -\Gamma^{(1)}_{Hg_2^{\cdot\cdot}} d\mu_{Hg_2^{\cdot\cdot}} - \Gamma^{(1)}_{Cl'} d\mu_{Cl'} - \Gamma^{(1)}_{Na^{\cdot}} d\mu_{Na^{\cdot}} - \Gamma^{(1)}_{C_2H_5OH} d\mu_{C_2H_5OH}. \qquad (7)$$

Так как сумма всех зарядов в поверхностном слое равна нулю, то

$$\Gamma^{(1)}_{Cl'} = 2\Gamma^{(1)}_{Hg_2^{\cdot\cdot}} + \Gamma^{(1)}_{Na^{\cdot}}.$$

Если ввести это выражение в уравнение (7), получим

$$d\sigma = -\Gamma^{(1)}_{Hg_2^{\cdot\cdot}} d\mu_{Hg_2^{\cdot\cdot}} - 2\Gamma^{(1)}_{Hg_2^{\cdot\cdot}} d\mu_{Cl'} - \Gamma^{(1)}_{Na^{\cdot}} d\mu_{Cl'} - \Gamma^{(1)}_{Na^{\cdot}} d\mu_{Na^{\cdot}} - \Gamma^{(1)}_{C_2H_5OH} d\mu_{C_2H_5OH};$$

$$d\sigma = -\Gamma^{(1)}_{Hg_2^{\cdot\cdot}} (d\mu_{Hg_2^{\cdot\cdot}} + 2d\mu_{Cl'}) - \Gamma^{(1)}_{Na^{\cdot}} (d\mu_{Cl'} + d\mu_{Na^{\cdot}}) - \Gamma^{(1)}_{C_2H_5OH} d\mu_{C_2H_5OH}.$$

Перейдем теперь от химических потенциалов ионов к химическим потенциалам молекул:

$$d\mu_{Hg_2^{\cdot\cdot}} + 2d\mu_{Cl'} = d\mu_{Hg_2Cl_2},$$

$$d\mu_{Na^{\cdot}} + d\mu_{Cl'} = d\mu_{NaCl},$$

$$d\sigma = -\Gamma^{(1)}_{Hg_2^{\cdot\cdot}} d\mu_{Hg_2Cl_2} - \Gamma^{(1)}_{Na^{\cdot}} d\mu_{NaCl} - \Gamma^{(1)}_{C_2H_5OH} d\mu_{C_2H_5OH}. \qquad (8)$$

Предположим, что измерение потенциала производится не против постоянного электрода сравнения, а против электрода, обратимого относительно аниона хлора и погруженного в тот же раствор, как это имело место в нашей работе. Тогда, если мы сохраним прежнее обозначение для величин разности потенциалов между ртутью и электродом сравнения $\varphi$, то

$$d\mu_{Hg_2Cl_2} = 2Fd\varphi. \qquad (9)$$

Так как уравнение (4) сохраняет силу и в нашем случае, то из уравнений (4), (8) и (9) получается

$$d\sigma = -\varepsilon d\varphi - \Gamma^{(1)}_{Na^{\cdot}} d\mu_{NaCl} - \Gamma^{(1)}_{C_2H_5OH} d\mu_{C_2H_5OH}. \qquad (10)$$

Применение уравнения (10), в отличие от уравнения (6), уже не ограничено условиями разбавленности раствора.

Поскольку в наших опытах исследуемый раствор был насыщен относительно NaCl (или $NH_4Cl$), то химический потенциал этого вещества в различных растворах оставался постоянным и равным химическому потенциалу его в твердой фазе:

$$d\mu_{NaCl} = 0.$$

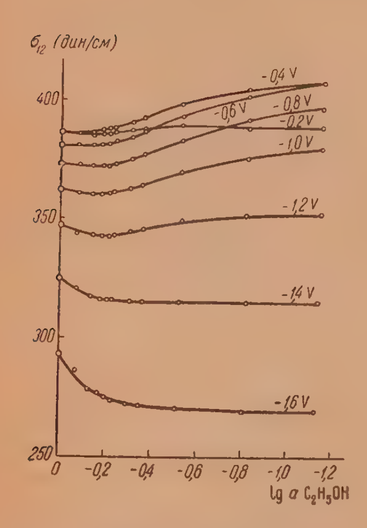



Рис. 5. Кривые зависимости пограничного натяжения от $\lg a$ спирта для системы $C_2H_5OH$ — $H_2O$ — $NH_4Cl$

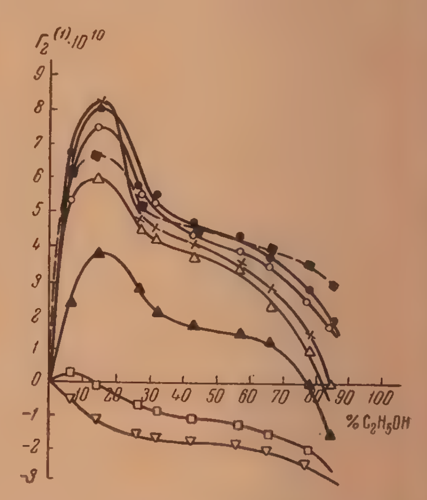



Рис. 6. Изотермы адсорбции при различных потенциалах для системы спирт — вода — хлористый натрий: ○ — 0,4; ● — 0,6; × — 0,8; △ — 1,0; ▲ — 1,2; □ — 1,4; ▽ — 1,6 V; • — $\varphi_{\text{макс}}$

Отсюда следует, что $d\sigma = -\varepsilon d\varphi - \Gamma^{(1)}_{C_2H_5OH}\, d\mu_{C_2H_5OH}$, а при постоянном потенциале $\varphi$

$$\Gamma^{(1)}_{C_2H_5OH} = -\left(\frac{\partial\sigma}{\partial\mu_{C_2H_5OH}}\right)_{\varphi}. \tag{11}$$

или

$$\Gamma^{(1)}_{C_2H_5OH} = -\frac{1}{2{,}303RT}\left(\frac{\partial\sigma}{\partial \lg a_{C_2H_5OH}}\right)_{\varphi}.$$

В случае расчета адсорбции на незаряженной ртутной поверхности из значений пограничного натяжения в максимуме электрокапиллярной кривой (в точке нулевого заряда ртути) при различных активностях спирта в растворе потенциал $\varphi$ не остается постоянным, так как он (потенциал нулевого заряда) зависит от концентрации спирта в растворе.

Однако следующее уравнение показывает справедливость применения уравнения Гиббса и для этого случая:

$$\left(\frac{\partial\sigma}{\partial a}\right)_{\varphi=\varphi_{\text{макс}}} = \left(\frac{\partial\sigma}{\partial a}\right)_{\varphi=\text{const}} + \left(\frac{\partial\sigma}{\partial\varphi}\right)_{a=\text{const}} \frac{\partial\varphi_{\text{макс}}}{\partial a}. \tag{12}$$

Так как в максимуме электрокапиллярной кривой $(\partial\sigma/\partial\varphi)_{a=\text{const}} = 0$, то второе слагаемое в правой части уравнения (12) исчезает. В результате $(\partial\sigma/\partial a)_{\varphi=\varphi_{\text{макс}}} = (\partial\sigma/\partial a)_{\varphi=\text{const}}$.

Величины адсорбции спирта вычислялись по уравнению (11) графическим методом из наклона кривых зависимости пограничного натяжения от lg $a$ спирта (при постоянном $\varphi$) в присутствии $NH_4Cl$, изображенных на рис. 5. Аналогичная форма кривых наблюдается для растворов, содержащих NaCl. Точность определения адсорбции составляет примерно 10%.

На рис. 6 представлены изотермы адсорбции этилового спирта при различных потенциалах для тройной системы $H_2O$—$C_2H_5OH$—$NaCl_{(\text{насыщ.})}$; на рис. 7 — аналогичные изотермы в координатах адсорбции — весовой процент спирта в растворителе для тройной системы $H_2O$—$C_2H_5OH$—$NH_4Cl_{(\text{насыщ})}$.

Пунктиром на обоих рисунках показаны кривые, соответствующие адсорбции при потенциалах электрокапиллярного максимума, т. е. на незаряженной ртутной поверхности.

Значение адсорбции, вычисленное из наклона кривой $\sigma_{\text{макс}}$ — lg $a_{C_2H_5OH}$, наиболее удобно и правильно сравнивать с адсорбцией на границе раствор—воздух, так как в обоих случаях адсорбция происходит на незаряженной поверхности.

Адсорбция спирта на границе раствор — воздух рассчитывалась аналогично из наклона кривых $\sigma_{23}$— lg $a_{C_2H_5OH}$ как для спиртоводных растворов, не содержащих соли, так и для обеих тройных систем. Лишь в последних двух случаях получаются значения адсорбции, которые могут быть сравнены со значениями адсорбции спирта на незаряженной ртутной поверхности.

$\Gamma_2^{(1)}\cdot 10^{10}$

Рис. 7. Изотермы адсорбции при различных потенциалах для системы спирт — вода — хлористый аммоний: ○ — 0,4; ● — 0,6; × — 0,8; △ — 1,0; □ — 1,4; ▽ — 1,6 V; ○ — ○ — $\varphi_{\text{макс}}$

Изотермы адсорбции спирта на границе с воздухом в координатах адсорбция — весовой процент спирта в растворителе изображены на рис. 8. Величины адсорбции, находимые по уравнению (11), не всегда соответствуют обычному представлению о величине поверхностного избытка.

Так, как видно из рис. 6 и 7, при потенциалах —1,4 и —1,6 V в концентрированных относительно спирта растворах наблюдается значительная отрицательная адсорбция спирта. Отрицательной адсорбции спирта соответствует, очевидно, положительная адсорбция воды. Действительно, если провести поверхность раздела так, чтобы гиббсовская адсорбция спирта (а не воды) равнялась нулю, то адсорбция воды выразится как $\Gamma_1^{(2)}$.

Величины адсорбции воды на заряженной ртутной поверхности были рассчитаны нами для системы $H_2O$—$C_2H_5OH$—$NH_4Cl_{(\text{насыщ.})}$ из наклона кривых $\sigma_{12}$—lg $a_{H_2O}$. Результаты расчета адсорбции воды приведены в табл. 1.

Таблица 1

**Адсорбция воды из спиртоводных растворов, насыщенных $NH_4Cl$, на границе со ртутью**

| Состав растворителя | | Потенциал в вольтах | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | —0,2 | —0,4 | —0,6 | —0,8 | —1,2 | —1,5 | —1,7 |
| Вес. % спирта | Вес. % воды | Адсорбция воды $\Gamma_1^{(2)} \cdot 10^{10}$ г-молей/см² | | | | | | |
| 6,8 | 93,2 | —37,4 | —151,0 | —476,0 | —152,0 | — | +23,1 | — |
| 26,8 | 73,2 | —28,8 | —99,7 | —73,7 | —50,4 | —38,3 | +17,5 | +21,3 |
| 34,8 | 65,2 | —23,2 | —30,1 | —53,2 | —42,5 | —30,5 | +14,5 | +19,5 |
| 60,2 | 39,8 | —8,3 | —10,9 | —18,2 | —14,7 | —13,0 | +11,0 | +14,4 |
| 77,0 | 23,0 | —1,3 | —4,1 | —3,4 | —3,0 | —0,9 | +6,7 | +8,9 |
| 85,3 | 14,7 | +0,05 | —0,6 | 0 | 0 | +0,3 | +4,6 | +5,9 |

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Все изотермы адсорбции этилового спирта на ртути, изображенные на рис. 6 и 7, за исключением кривых, отвечающих потенциалам —1,4 и —1,6 V, имеют характерную форму: после крутого подъема вверх кривая достигает максимума, различного по величине для разных потенциалов, и затем опускается вниз до значения адсорбции, равного $4{,}5 \cdot 10^{-10}$—$5{,}5 \cdot 10^{-10}$ г-молей/см². При средних концентрациях спирта наблюдается очень пологий участок кривой, за которым, начиная с 60% спирта в растворителе, адсорбция снова уменьшается.

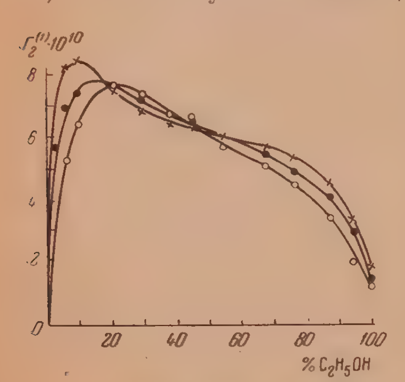



Рис. 8. Изотермы адсорбции спирта на границе раствор — воздух: ○ — спирт — вода; ● — спирт — вода — $NH_4Cl$; × — спирт — вода — NaCl

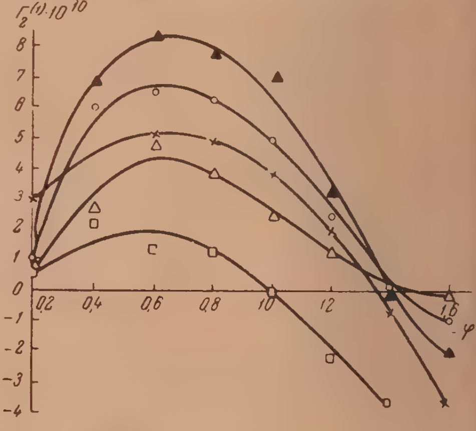



Рис. 9. Адсорбция спирта на границе ртуть — раствор в зависимости от потенциала (система $C_2H_5OH—H_2O—NH_4Cl$): △ — 6,8%; ○ — 15,19; ▲ — 26,8%; × — 47,2%; □ — 85,3% спирта

Изотермы адсорбции спирта из растворов, насыщенных NaCl, достигают максимума при 13% спирта, а для растворов, насыщенных $NH_4Cl$, при 22% спирта в растворителе. Максимальное значение адсорбции достигается при потенциалах —0,6 и —0,8 V и равно для обеих систем приблизительно $8{,}4 \cdot 10^{-10}$ г-молей/см².

В области очень концентрированных спиртовых растворов (>90% спирта) изотермы адсорбции для потенциалов —0,8 и —1,0V переходят в сторону отрицательных значений адсорбции, для —1,4 и —1,6V кривые лежат почти полностью в области отрицательной адсорбции.

Уже из рассмотрения систем электрокапиллярных кривых (рис. 1 2) следовало, что при прибавлении к спирту воды поверхностное натя-кение при больших катодных потенциалах ртути в капилляре не возрастало, ак можно было ожидать, а падало. Из этого факта следует, что при сильной атодной поляризации ртутного мениска вода адсорбируется положи-ельно из спиртовых растворов. Аналогичное явление наблюдается и на нодном конце электрокапиллярной кривой, но выражено оно значи-ельно слабее.

Положительная адсорбция воды из спиртоводных растворов обуслов-ена высокой полярностью воды, значительно превышающей полярность пирта, как видно из значений диэлектрических постоянных

$$D^{30^\circ}_{H_2O} = 76{,}8; \quad D^{30^\circ}_{C_2H_5OH} = 27{,}4.$$

Поэтому при потенциалах ртути, значительно удаленных от потенциала лектрокапиллярного максимума, т. е. в тех случаях, когда плотность арядов двойного электрического слоя на границе ртуть — раствор елика, происходит адсорбция полярных молекул воды, втягивающихся пограничную область зарядами двойного электрического слоя.

Адсорбция спирта в зависимости от потенциала для растворов, на-ыщенных $NH_4Cl$, с различным содержанием спирта в растворителе пред-тавлена на рис. 9. Для растворов, содержащих NaCl, наблюдается ана-огичная система кривых.

Из рассмотрения кривых, изображенных на рис. 9, следует, что ад-орбция спирта с увеличением катодного потенциала ртути растет, остигает наибольшего значения при потенциалах, лежащих в области лектрокапиллярного максимума, и затем уменьшается, переходя в отри-ательную адсорбцию.

Отрицательная адсорбция спирта — десорбция его с поверхности туги — начинается для растворов со средним содержанием спирта при отенциалах, близких к —1,4V, а для растворов, содержащих больше 0% спирта, при потенциалах —1,2 и —1,3V. Для 85% спиртового раствора, асыщенного $NH_4Cl$, десорбция спирта начинается при потенциале —1,0 V. Величина отрицательной адсорбции спирта увеличивается с ростом его онцентрации в растворе.

Адсорбция воды в зависимости от потенциала представлена на рис. 10, з которого видно, что с увеличением количества воды в растворе увели-ивается ее положительная адсорбция при больших катодных потенциалах тути. Потенциал начала положительной адсорбции смещается по мере озрастания концентрации воды (уменьшение содержания спирта) в торону бо̀льших катодных потенциалов. Таким образом чем меньше оды в растворе, тем при меньшем катодном потенциале начинается е положительная адсорбция. Величина положительной адсорбции воды озрастает с ростом ее концентрации.

Изотермы адсорбции спирта на границе раствор — незаряженная туть изображены на рис. 11, из которого видно, что адсорбция спирта з растворов, насыщенных NaCl, растет быстрее, чем из растворов, насы-ценных $NH_4Cl$. Для первых максимум адсорбции достигается при 13% пирта, для вторых — лишь при 22% спирта в растворителе. Величина дсорбции в максимуме для обеих систем одинакова.

Адсорбция спирта на границе раствор — незаряженная ртуть сравни-алась с адсорбцией на границе раствор — воздух. На рис. 8 изображены зотермы адсорбции спирта на границе с воздухом для двойной системы пирт — вода и для обеих исследованных тройных систем.

В случае двойной системы изотерма адсорбции довольно круто подни-ается вверх, достигает максимума при 22 вес. % спирта (10% молярных), то согласуется с данными Вин-Джонса [9]. Далее на кривой наблюдается

почти линейное снижение адсорбции, за которым следует более крутой спад. Максимум адсорбции равен $7{,}6 \cdot 10^{-10}$ г-молей/см$^2$.

Адсорбционная кривая, вычисленная Батлером и Вайтманом [10] имеет аналогичный вид, но максимум адсорбции по их данным имеет место при 15 мол. % спирта. Величина адсорбции в максимуме, по данным Ватлера и Вайтмана, близка к нашей и равна $6{,}9 \cdot 10^{-10}$ г-молей/см$^2$.

Изотерма адсорбции спирта из спиртоводных растворов, насыщенных NaCl и $NH_4Cl$, изображены на том же рисунке. В случае присутствия соли адсорбция растет с возрастанием концентрации спирта в растворе значительно быстрее. В случае растворов, содержащих NaCl, максимальное

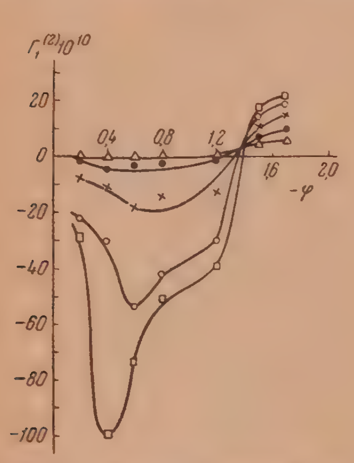



Рис. 10. Адсорбция воды на границе ртуть — раствор в зависимости от потенциала (система $C_2H_5OH$—$H_2O$—$NH_4Cl$): △—14,7%; ●—23,0%; × —39,8%; ○—65,2%; □—73,2% воды

Рис. 11. Адсорбция спирта на границе незаряженная ртуть — раствор: ○ — спирт — вода — NaCl; × — спирт — вода — $NH_4Cl$

значение адсорбции, равное $8{,}4 \cdot 10^{-10}$ г-молей/см$^2$, достигается 10 вес.% спирта в растворителе. В случае спиртоводных растворов, насыщенных хлористым аммонием, адсорбция в максимуме равна $7{,}8 \cdot 10^{-10}$ г-молей/см$^2$. Достигается это значение при 18 вес.% спирта.

Максимум адсорбции имеет место при одном и том же значении активности спирта, равном 0,35. Величины адсорбции при одинаковой активности спирта в растворе для исследованных систем возрастают в ряду: спиртоводные растворы без соли < спиртоводные растворы, насыщенные $NH_4Cl$, < спиртоводные растворы, насыщенные NaCl.

Растворенная соль повышает адсорбцию спирта подобно тому, как она повышает упругость пара над раствором. Механизм обоих явлений одинаков. Электрическое поле, создаваемое в растворе ионами соли, выталкивает малополярный растворитель — спирт в поверхностный слой и в газовую фазу.

Изотермы адсорбции для границы раствор — воздух сравнивались с изотермами адсорбции на границе незаряженная ртуть — раствор. Ход изотермы адсорбции спирта для каждой системы на границе незаряженная ртуть — раствор и на границе раствор — воздух аналогичен. Так же круто увеличивается адсорбция на обеих границах раздела для растворов, насыщенных NaCl; максимум адсорбции достигается при одинаковом содержании спирта в растворе. То же относится к изотермам адсорбции из спиртоводных растворов, насыщенных $NH_4Cl$.

Максимум адсорбции во всех системах достигается при приблизительно одинаковой активности спирта в растворе (табл. 2).

Таблица 2

**Сравнение адсорбции спирта на незаряженной поверхности ртути и на границе раствор — воздух**

| Система | Граница раздела | $\Delta\sigma_0$ | $\Gamma_2^{(1)}\cdot 10^{10}$ | Положение максимума адсорбции | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | | | вес. % спирта | $a$ спирта |
| Спирт — вода | Раствор — воздух . . | 50,7 | 7,6 | 22 | 0,35 |
| Спирт — вода—$NH_4Cl$ (насыщенный) | Раствор — воздух . . | 49,1 | 7,8 | 18 | 0,35 |
| | Ртуть — раствор . . | 30,3 | 6,5 | 22 | 0,40 |
| Спирт — вода — NaCl (насыщенный) | Раствор — воздух . . | 52,7 | 8,4 | 10 | 0,35 |
| | Ртуть — раствор . . | 31,9 | 6,7 | 13 | 0,35 |

Для сравнения влияния спирта на поверхностное натяжение растворов на обеих границах раздела было также рассчитано относительное понижение поверхностного натяжения, вызванное присутствием на поверхности

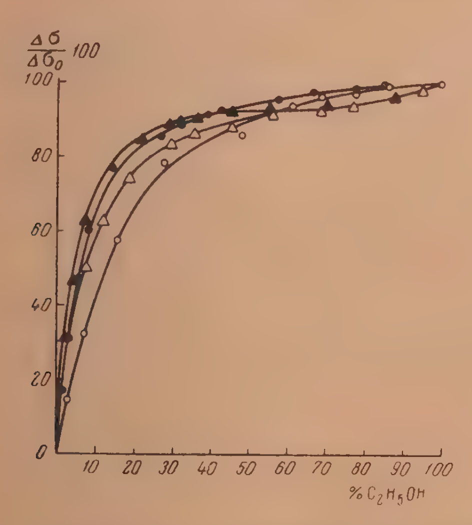



Рис. 12. Относительное понижение поверхностного и пограничного натяжения. Система $C_2H_5OH—H_2O—NaCl$: ▲ — на границе с воздухом; ● — на границе с ртутью; система $C_2H_5OH — H_2O — NH_4Cl$: △ — на границе с воздухом; ○ — на границе с ртутью

раздела адсорбированного слоя молекул спирта. Относительное понижение поверхностного и пограничного натяжения рассчитывалось как отношение разности поверхностных натяжений воды, насыщенной солью, и исследуемого раствора к разности поверхностных натяжений воды и спирта, соответственно насыщенных солью,

$$\Delta = \frac{\sigma_{\text{вода + соль}} - \sigma_{\text{вода + соль + спирт}}\cdot 100}{\sigma_{\text{вода + соль}} - \sigma_{\text{спирт + соль}}} = \frac{\Delta\sigma}{\Delta\sigma_0}\cdot 100.$$

Такое сравнение проведено для обеих исследованных систем. Результаты его представлены на рис. 12.

Одинаковый ход кривых $\frac{\Delta\sigma}{\Delta\sigma_0}\cdot 100 - c$ имеет место в обоих случаях и наряду с идентичностью изотерм адсорбции указывает на сходные свойства и сходную структуру поверхностных слоев исследованных растворов на границе с ртутью и воздухом.

Что касается абсолютной величины адсорбции, то величина ее на границе раствор — воздух несколько превышает адсорбцию на границе незаряженная ртуть — раствор. Снижение поверхностного натяжения при переходе от растворов вода — соль к растворам спирт — соль ($\Delta\sigma_0$) на границе раствор — воздух превышает соответствующую величину на границе ртуть — раствор. Это находится в хорошем согласии с результатами, полученными ранее одним из нас [6].

Меньшая адсорбция этилового спирта на ртути по сравнению с адсорбцией на границе с воздухом (при прочих равных условиях) может быть объяснена несколько меньшей степенью ориентации органических молекул на границе с ртутью, чем на границе с воздухом. В случае менее упорядоченной структуры поверхностного слоя в последнем должно содержаться меньшее количество молекул поверхностно-активного вещества.

## ВЫВОДЫ

1. Измерены две серии электрокапиллярных кривых, отвечающие изученным системам этиловый спирт — вода — $NaCl_{(насыщ.)}$ и этиловый спирт — вода — $NH_4Cl_{(насыщ.)}$, из которых следует, что пограничное натяжение водного раствора соли в области электрокапиллярного максимума понижается с введением спирта в раствор: прибавление воды к спиртовому раствору соли также приводит к понижению пограничного натяжения на обоих концах электрокапиллярной кривой.

2. Рассчитана по уравнению Гиббса адсорбция спирта на границах ртуть — раствор в зависимости от состава раствора при различных потенциалах ртути, и показано, что с увеличением концентрации спирта адсорбция его сначала растет, проходит через максимум и затем уменьшается, переходя в отрицательную адсорбцию.

Максимум адсорбции для системы $C_2H_5OH—H_2O—NaCl$ отвечает 13% спирта, а для системы $C_2H_5OH—H_2O—NH_4Cl$—22% спирта в растворителе.

3. Установлено, что отрицательной адсорбции спирта соответствует положительная адсорбция воды. Расчетом показано, что для адсорбции воды в системе $C_2H_5OH—H_2O—NH_4Cl$ потенциал начала положительной адсорбции (десорбции спирта) зависит от концентрации раствора: чем меньше содержится воды в растворе, тем при менее катодном потенциале начинается положительная адсорбция.

4. Измерено методом наибольшего давления пузырьков поверхностное натяжение на границе раствор — воздух спиртоводных растворов, без соли и насыщенных соответственно хлористым натрием и хлористым аммонием. Рассчитанные изотермы адсорбции на границе с воздухом показали, что обе соли повышают адсорбцию спирта и смещают максимум адсорбции в сторону менее концентрированных спиртовых растворов.

5. Из проведенного сравнения изотерм адсорбции на границах раствор — воздух и незаряженная ртуть — раствор следует, что структура поверхностных слоев идентична для обеих рассмотренных границ.

Институт прикладной химии
Ленинград

Поступила
14.III.1953

ЛИТЕРАТУРА

1. И. П. Твердовский и А. Н. Фрумкин, Журн. физ. хим., 21, 819, 1947.
2. Р. С. Майзлиш и И. П. Твердовский, Журн. физ.,хим. 27, 1597, 1953.
3. W. Carmody, Journ. Amer. Chem. Soc., 51, 2901, 1929.
4. М. Г. Воронков, Зав. лаборатория, 13, 240, 1947.
5. J. Morgan a. M. Neidle, Journ. Amer. Chem. Soc., 35, 1856, 1913.
6. А. Н. Фрумкин, Ergebn. d. exakt. Naturwiss., 7, 239, 1928.
7. А. Н. Фрумкин, Zs. phys. Chem., 103, 43, 1922; Электрокапиллярные измерения и электродные потенциалы, Одесса, 1919.
8. Ch. Ockrent, Journ. Phys. Chem., 35, 3354, 1931.
9. W. Wynne — Jones, Phil. Mag., 12, 907, 1931.
10. J. Butler a. A. Wightman, Journ. Chem. Soc. (Lond.), 2089, 1932.

# КИНЕТИКА ОБРАЗОВАНИЯ АММИАКАТОВ ХЛОРИСТОГО КАДМИЯ

*М. М. Павлюченко и Г. А. Лазерко*

Реакция образования аммиакатов хлористого кадмия из твердой соли и газообразного аммиака относится к числу гетерогенных реакций, протекающих с участием твердых тел. В последнее время эти реакции вследствие их большого практического значения привлекают большое внимание как советских, так и зарубежных ученых.

Несмотря на сравнительно большое число работ, посвященных кинетике реакций в твердых фазах, почти полностью отсутствуют работы по изучению кинетики и механизма образования комплексных соединений, в частности аммиакатов из твердой соли и газообразного аммиака. Нам известна лишь одна работа, посвященная этому вопросу, А. С. Предводителева и А. Витта [1]. В ней изложен экспериментальный материал по кинетике образования аммиаката сульфата меди всего лишь при одной комнатной температуре. Влияние других факторов, в том числе и температуры, ими не изучалось.

Изучение кинетики и механизма образования аммиакатов представляет интерес с точки зрения решения проблемы механизма реакций в твердых фазах вообще и особенно реакций, протекающих при взаимодействии ионов с дипольными молекулами. Настоящая работа до некоторой степени восполняет имеющийся в этом вопросе пробел и освещает ряд вопросов, связанных с механизмом указанных реакций.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Кинетика образования аммиакатов хлористого кадмия изучалась волюмометрическим методом. Количество образовавшегося аммиаката за единицу времени определялось по количеству прореагировавшего аммиака. Реакция изучалась в вакуумной установке, схема которой показана на рис. 1, состоящей из реакционного сосуда, который соединялся с установкой посредством крана-шлифа, манометра, наполненного ртутью; бюретки на 50 см$^3$ для измерения количества прореагировавшего аммиака; 3-литровой колбы для хранения аммиака и колбы с аммиакатом, разлагая который нагреванием, получали аммиак. Последний сушился над измельченным KOH, находившимся в колбе.

Взвешенная на аналитических весах навеска хлористого кадмия помещалась в реакционный сосуд. После удаления воздуха из системы реакционный сосуд отключали, и система наполнялась аммиаком до желаемого давления. Поворотом крана-шлифа аммиак впускался в реакционный сосуд. Первые отсчеты по бюретке производились через 15—30 сек. после впуска в реакционный сосуд аммиака. Падение давления аммиака в системе после приключения реакционного сосуда вызывалось образованием аммиакатов и заполнением аммиаком реакционного сосуда. Количество прореагировавшего аммиака от начала опыта и до первого отсчета определялось вычитанием аммиака, ушедшего на заполнение реакционного сосуда. Точность в определении прореагировавшего газа составляла 0,09—0,12 см$^3$.

Для изучения кинетики образования аммиакатов применялся химически чистый хлористый кадмий. Исходный хлористый кадмий, как было установлено весовым путем, содержал одну молекулу воды, которую удаляли нагреванием при 120—130° С до постоянного веса [2]. Чистота исходной соли составляла 98,2%. Аммиак получали в колбе, непосредственно присоединенной к установке, разложением предварительно полученного аммиаката.

Кинетика образования аммиакатов хлористого кадмия изучалась при температурах —13, 0, 20, 30, 40, 50, 70, 90, 110, 130° С и давлении аммиака, равном 688 мм. Температура поддерживалась с точностью ±0,1° С. Опыты проводились с постоянной навеской, равной 0,04 г.

При всех указанных температурах, кроме 40 и 50°С, реакция начиналась с максимальной скоростью и убывала с течением времени до нуля. На рис. 2 кривой *1* представлена зависимость скорости реакции от времени для опыта, проведенного при 20°С. Такой же характер кривых скорость — время наблюдается при остальных температурах, исключая 40 и 50°С. Из кривой *1* видно, что реакция начинается с максимальной скорости, которая на протяжении всего времени убывает и достигает нулевого значения, когда присоединится 6 молекул аммиака к молекуле соли. С повышением температуры до 70° скорость присоединения аммиака уменьшается. Особенно резкое уменьшение скорости (в 263,6 раза) наблюдалось в интервале 40—70°С. Начиная с температуры 70°С, скорость реакции

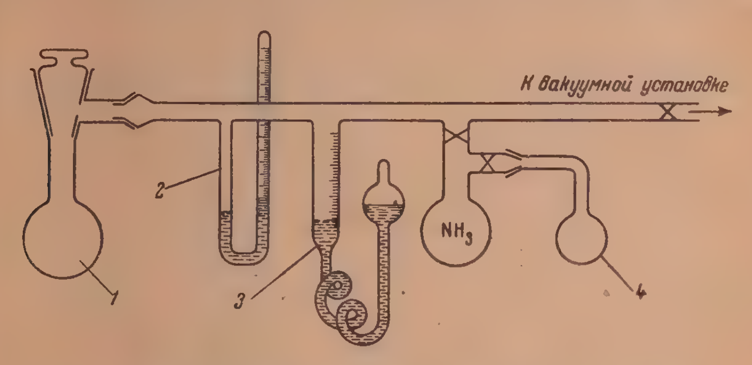



Рис. 1. Схема установки: *1* — реакционный сосуд; *2* — манометр; *3* — бюретка на 50 см³; *4* — аммиакат

с возрастанием температуры увеличивалась, оставаясь все же в несколько десятков раз меньше, чем при 0°С.

Если сравнивать скорость присоединения 0,5 молекулы аммиака к молекуле соли при разных температурах, то оказывается, что при 70° скорость присоединения в 420,6, при 90° в 187,5, при 110° в 70,3 раза меньше скорости присоединения этого же количества при 0° С. Экспериментально установлено, что при температурах —13, 0, 20, 30°С образуется гексааммиакат, при 40 и 50°С— пента- и тетрааммиакат, при 70°С и выше — диаммиакат. При температуре 0°С образуется частично неустойчивая фаза продукта реакции, дающая при разложении высокие значения упругости диссоциации. Повышенное значение упругости диссоциации связано, повидимому, либо с образованием аморфного продукта, либо весьма мелкодисперсного продукта, дающего большую упругость диссоциации.

При температурах 40 и 50°С характер кинетических кривых существенно отличается от кинетических кривых, полученных при других температурах. На кривых скорость — время (кривая *3* рис. 2) наблюдается резко выраженный минимум и максимум при наибольшей скорости реакции в начальный момент. Образование пентааммиакатов хлористого кадмия по имеющимся в литературе данным связано с образованием смешанных кристаллов [3, 4]. Появление минимума и максимума при этих температурах обусловлено, повидимому, образованием смешанных кристаллов. Последние затрудняют диффузию аммиака к поверхности непрореагировавшей соли, что приводит к резкому уменьшению скорости реакции в этой области температур. Распад образующихся смешанных кристаллов при их пересыщении приводит к обнажению поверхности, увеличению диффузии аммиака к непрореагировавшей соли, а следовательно, к увеличению скорости реакции. Этому процессу соответствует подъем кривой и ее прохождение через максимум. Спад кривой после максимума связан с уменьшением количества и поверхности непрореагировавшего вещества.

Опыты, проведенные с моногидратом хлористого кадмия при тех же температурах, показали, что на всем протяжении реакции не наблюдалось минимума и максимума (кривая *2* рис. 2).

Математический анализ экспериментальных данных, полученных при разных температурах, проведен по следующим уравнениям:

$$a^{1/3} - (a - x)^{1/3} = k_1 t, \qquad (1)$$

$$[a^{1/3} - (a - x)^{1/3}]^2 = k_2 t, \qquad (2)$$

$$b[a^{1/3} - (a - x)^{1/3}] + [a^{1/3} - (a - x)^{1/3}]^2 = k_3 t, \qquad (3)$$

где $a$ — количество аммиака (в см³), необходимое для образования конечного продукта реакции; $x$ — количество см³ аммиака, реагирующее к моменту времени $t$.

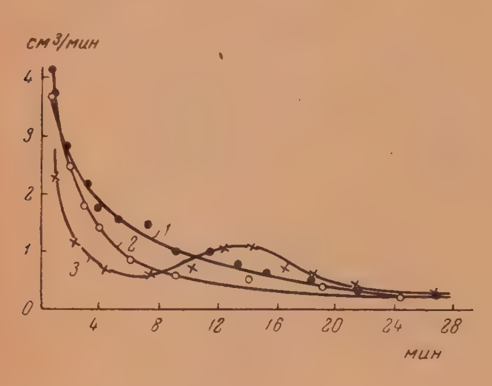


Рис. 2

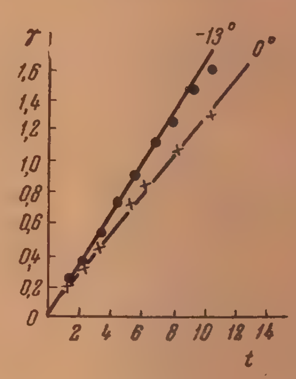


Рис. 3

Уравнение (1) применимо к реакциям, протекающим в кинетической области, когда концентрация аммиака на границе раздела такая же, как и в объеме, и скорость линейного передвижения реакции $\frac{dy}{dt} = \text{const}$. Выразив радиусы частицы в исходный момент и в момент времени $t$ через соответствующие объемы, получаем после интегрирования и замены $y$ его значением $R - r$ уравнение (1). Уравнение (2) применимо к реакциям, протекающим в диффузионной области, в которой концентрация аммиака на границе раздела весьма мала и скорость линейного передвижения реакции будет определяться уравнением $\frac{dy}{dt} = \frac{k}{y}$.

Уравнение (3) применимо к реакциям, протекающим в диффузионно-кинетической области, где концентрация аммиака на границе раздела меньше, чем в объеме, а скорость наблюдаемого процесса определяется скоростью реакции и скоростью диффузии. Скорость линейного передвижения реакции в этом случае будет определяться уравнениями:

$$\frac{dy}{dt} = \frac{k(p_0 - p)}{y} \quad \text{и} \quad \frac{dy}{dt} = k'p.$$

Подставляя вместо $p$ и $y$ их значения, получаем после интегрирования и замены $y$ уравнение (2).

Результаты исследования экспериментальных данных при температурах —13, 0°C по уравнению (1) представлены кривыми рис. 3.

Линейная зависимость указывает, что реакция на всем протяжении при указанных температурах протекает в кинетической области. Следовательно, несмотря на то что удельный объем твердого продукта реакции при этих температурах увеличен в 3—4 раза, он не оказывает сопротивления диффузии аммиака к реагирующей поверхности, и концентрация его на границе раздела та же, что и в объеме.

На основании рентгеновских данных, указывающих на аморфное состояние продукта реакции, и кинетических данных можно сделать заключение, что лимитирующей стадией является не кристаллизационная, а химическая, связанная с образованием комплексного соединения.

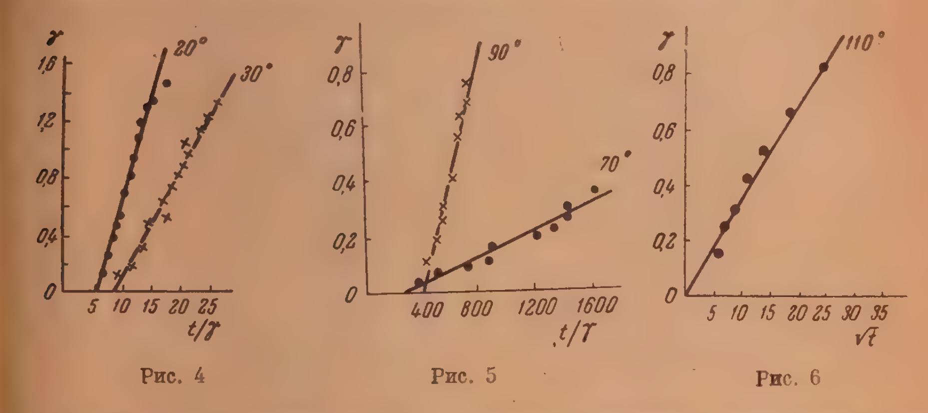



Рис. 4 Рис. 5 Рис. 6

Результаты анализа экспериментальных данных, полученных при температурах 20, 30, 70, 90° С по уравнению (3), представлены кривыми рис. 4, 5. Линейная зависимость между $\gamma$ и $t/\gamma$, где $\gamma = \sqrt[3]{a} - \sqrt[3]{a-x}$, позволяет считать, что при этих температурах реакция протекает в диффузионно-кинетической области. Данные, полученные при 110°С, анализировались при помощи уравнения (2). Результаты представлены кривой рис. 6, из которой следует, что реакция протекает в диффузионной области.

Так как в константу диффузионно-кинетического уравнения (3) входит коэффициент диффузии, то уменьшение константы в 659 раз при увеличении температуры с 20 до 70°С обусловлено уменьшением прежде всего диффузии. Переход реакции из кинетической области в диффузионно-кинетическую, а затем в диффузионную обусловлен, повидимому, уменьшением пористости образующегося продукта реакции, а следовательно, и диффузии аммиака через него к непрореагировавшей соли.

Повышение температуры способствует разрушению образующихся зародышей продукта реакции, и скорость их образования с ростом температуры должна уменьшаться. Разрушение зародышей способствует росту кристаллов. При температурах 70°С и выше непрореагировавшая соль, повидимому, сплошь покрывается кристаллической пленкой аммиаката, и реакция осуществляется либо диффузией аммиака к непрореагировавшей соли, либо диффузией ионов кадмия и хлора к границе раздела аммиакат — аммиак через решетку продукта реакции. С диффузией ионов через продукт реакции связано большое число реакций, протекающих между твердыми веществами с ионными решетками [5—9]. Так как диффузия через решетку требует энергии активации, то этим, очевидно, и можно объяснить увеличение скорости реакции с повышением температуры при $t > 70$°С.

Применимость уравнений (1), (2), (3) к полученным экспериментальным данным при разных температурах, а также характер кинетических кривых позволяют считать, что реакция образования аммиакатов начинается сразу на всей поверхности частицы и одновременно на всех частицах.

Исследование экспериментальных данных, полученных при разных температурах, проведено по уравнению [10—14]:

$$\alpha = 1 - e^{-bt^n}. \quad (4)$$

Результаты исследования представлены кривыми рис. 7 и 8. Показатель степени $n$ для реакций, протекающих при —13° и 0°С, больше единицы, что указывает на протекание их в кинетической области. Для реакций,

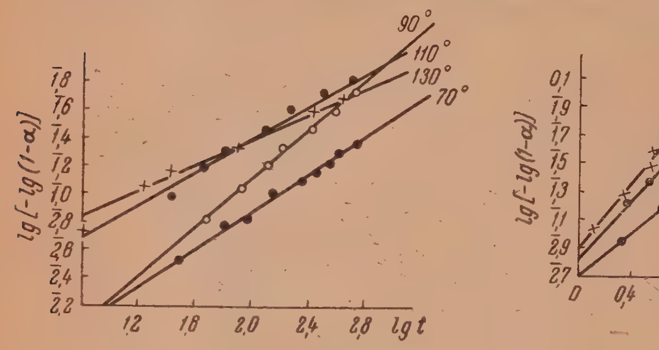


Рис. 7. $t = 70°$, $n = 0,67$; $t = 90°$, $n = 0,83$; $t = 110°$, $n = 0,58$; $t = 130°$, $n = 0,45$

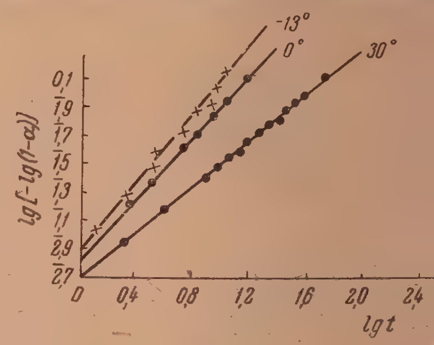


Рис. 8. $t = -13°$, $n = 1,21$; $t = 0°$, $n = 1,11$; $t = 30°$, $n = 0,82$

протекающих при 110 и 130°С, $n$ равен $\sim 0,5$. С. А. Казеевым [12] показано, что показатель степени $n$ уравнения (4), равный 0,5, характерен для реакций, протекающих в диффузионной области.

Представлялось интересным определить эффективность ударов молекул аммиака о поверхность соли. Для этого необходимо было знать скорость реакции и поверхность реагирующей соли. Последняя определялась методом адсорбции метиленовой сини из растворителя нитробензола. В этом растворителе хлористый кадмий совершенно не растворялся. Из изотермы адсорбции находилось предельное количество метиленовой сини, адсорбированное 1 г соли, которое равно 14,8 мг. При вычислениях поверхности принимали, что 1 мг адсорбированного красителя отвечает поверхность в 1 м² [15]. Из величины поверхности, числа ударов и числа прореагировавших молекул аммиака найдено, что только одна молекула из $10^9$ ударяющихся вступает в химическую реакцию. Таким образом, нельзя считать правильными представления Гарнера [16], согласно которым образование аммиакатов, как и кристаллогидратов, протекает аналогично процессу конденсации пара.

Изменение давления аммиака в системе не влияет на характер кинетических кривых. Анализ экспериментальных данных, полученных при 0°С и разных давлениях (688, 577, 452, 340, 268, 199,5 мм рт.ст.), проведен при помощи кинетического уравнения (1). Результаты исследования представлены кривыми рис. 9, из которых следует, что реакция образования аммиакатов хлористого кадмия при разных давлениях протекает в кинетической области.

Зависимость константы $k$, входящей в уравнение (1), от давления аммиака представлено кривой рис. 10. Линейная зависимость $k$ от $p_{NH_3}$ дает основание считать, что реакция протекает либо при ударе молекул аммиака о реагирующую поверхность, либо с адсорбированным аммиаком, причем адсорбция последнего линейно изменяется с давлением аммиака. Реакция, таким образом, протекает при взаимодействии одной молекулы аммиака с молекулой соли. Образование аммиаката сернокислого кад-

мия, как показано одним из нас [17], протекает при взаимодействии двух молекул аммиака с молекулой соли, и скорость изменяется пропорционально квадрату давления аммиака. Хлористый кадмий, не содержащий кристаллизационной воды, находился по рентгеновским данным в аморфном состоянии. Представлялось поэтому интересным, с точки зрения влияния структуры на характер кинетических кривых, изучить кинетику образования аммиакатов с кристаллическим хлористым кадмием. Послед-

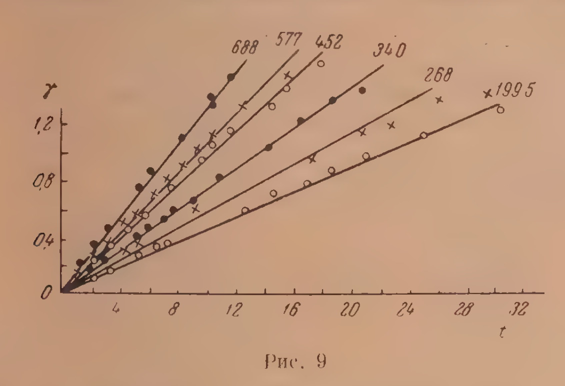



Рис. 9

ний получали разложением двойной аммонийной соли [18] $CdCl_2NH_4Cl$ при температуре 800° С в токе хлористого водорода во избежание образования оксисоли. В случае кристаллического безводного хлористого

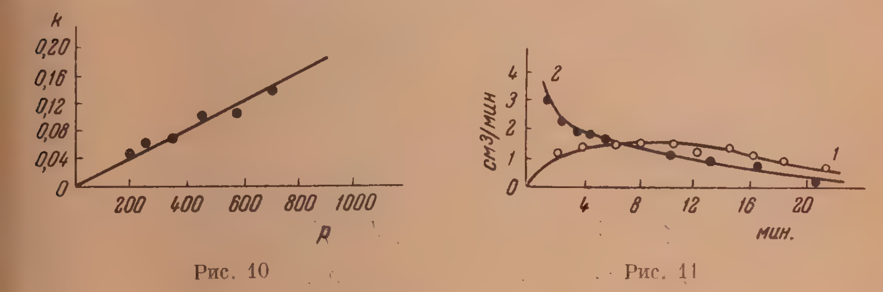



Рис. 10

Рис. 11

кадмия, полученного из расплава, скорость реакции, как видно из кривой *1* рис. 11, нарастает и проходит через максимум. После измельчения характер кинетических кривых, как показывает кривая *2* рис. 11, ничем не отличается от ранее нами рассмотренных. Таким образом показано, что нарастание скорости реакции обусловлено структурой и размерами кристаллов исходной соли, а не каталитическим действием твердого продукта реакции, как это обычно принято считать.

Измельчение в агатовой ступке хлористого кадмия, полученного дегидратацией $CdCl_2H_2O$, не приводило к значительному увеличению скорости реакции. Повидимому, исходный продукт настолько мелкодисперсный, что не поддается измельчению в ступке.

## ВЫВОДЫ

1. Установлен на реакции образования аммиакатов хлористого кадмия весьма редкий для химических реакций случай уменьшения скорости реакции с повышением температуры.

2. Реакция образования аммиакатов хлористого кадмия в зависимости от температуры протекает в кинетической, диффузионно-кинетической и диффузионной областях. Переход из кинетической области в диффузионную при повышении температуры связан с образованием плотного про-

дукта реакции, препятствующего диффузии аммиака к непрореагировавшей поверхности.

3. Константа скорости реакции изменяется пропорционально давлению аммиака в первой степени. Следовательно, реакция протекает при взаимодействии одной молекулы аммиака с исходной солью или промежуточным продуктом (аммиакатом). Промежуточными продуктами являются моно-, ди-, три-, тетра- и пентааммиакат кадмия.

4. Показано, что характер кинетических кривых, а также нарастание скорости реакции зависят от структуры, размеров кристаллов исходной соли, образования смешанных кристаллов и не связано с каталитическим действием твердого продукта реакции, как это принято считать в случае реакций в твердых фазах, протекающих с нарастанием скорости.

Белорусский государственный
университет им. В. И. Ленина
Минск

Поступила
16.III.1953

ЛИТЕРАТУРА

1. А. С. Предводителев, А. И. Витт, Журн. прикл. физ., 4, 67, 1927.
2. А. В. Палаузов, Химреактивы, их свойства, получение, методы испытания, применение, 571, 1935.
3. Landolt-Börnstein, Phys.-chem. Tabellen, I, Ergäns. B, 1927, 773.
4. W. Biltz u. C. Mau, Zs. anorg. Chem., 148, 170, 1925.
5. П. П. Будников, А. С. Бережной, Реакции в твердых фазах, 1949.
6. Т. Н. Крылова, Изв. АН СССР, ОТН, № 10, 89 1938.
7. П. Д. Данков и Н. А. Шишаков, Изв. АН СССР, сер. хим., № 56, 1225 1938.
8. N. B. Pilling a. R. E. Bedwarth, Journ. Inst. Met., 29, 529, 1923.
9. L. B. Pfeil, Journ. Iron — Steel Inst., 119, 50, 1929.
10. А. Н. Колмогоров, Изв. АН СССР, ОМН, № 3, 355, 1937.
11. Б. В. Ерофеев, ДАН, 52, 515, 1946.
12. С. А. Казеев, Металлург, № 6, 1936, кинетич. основы метал. процессов 77—124, 1946.
13. Avrami Melvin, Journ. Chem. Phys., 7, 1103, 1939; 8, 12, 1940.
14. Mampel, Zs. phys. Chem., 187, 43, 1940.
15. А. В. Киселев, статья в сб. «Методы изучения катализаторов», Изд-во АН СССР, М.—Л., 230, 1948.
16. W. E. Garner, Trans. Farad. Soc., 34, 208, 1938.
17. М. М. Павлюченко, Ученые записки. Белгос. ун-та им. В. И. Ленина 1951.
18. Ю. В. Карякин, Чистые химические реактивы, Госхимиздат, 162, 1947.

# КИНЕТИКА ОБРАЗОВАНИЯ АММИАКАТОВ ХЛОРИСТОГО ЦИНКА

*М. М. Павлюченко и Г. А. Лаверко*

Изучение кинетики образования аммиакатов из твердой соли и газообразного аммиака имеет важное значение для понимания механизма, гетерогенных реакций и реакций образования комплексных соединений, протекающих при взаимодействии ионов с дипольными молекулами. Исследования кинетики и механизма образования комплексных соединений почти отсутствуют. Наши работы в этом направлении несколько восполняют имевшийся пробел и освещают ряд новых интересных фактов.

Кинетика образования аммиакатов хлористого цинка изучалась волюмометрическим методом. Методика исследования описана в работе, посвященной кинетике образования аммиакатов хлористого кадмия.

Хлористый цинк, употреблявшийся нами для реакции, представлял собой белый кристаллический продукт, содержащий 98,8% хлористого цинка. Размеры кристаллов были порядка приблизительно 1—2 мм. Так как хлористый цинк гигроскопичен, то во время взятия навески могла частично поглотиться влага. Удаление ее производилось перед наполнением реакционного сосуда аммиаком откачиванием навески под вакуумом при температурах 80—90° С.

Кинетика образования аммиакатов хлористого цинка изучалась при температурах 0, 20, 40, 60, 80°С и давлении аммиака 688 мм. Зависимость скорости ре кции от времени при температурах 0 и 20° представлена кривыми *1* и *2* ри 1, а при температурах 40 и 60° — кривыми *1* и *2* рис. 2.

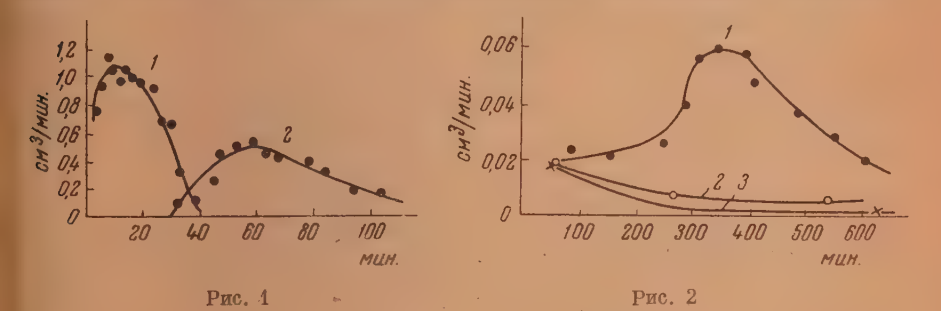



Рис. 1

Рис. 2

Как видно из кривых рис. 1 и 2 до 60°С, реакция протекает с нарастанием скорости во времени. Количество аммиака, прореагировавшего до максимума при указанных температурах, примерно одно и то же и составляет 30—35% присоединившегося к навеске аммиака. С повышением температуры скорость реакции уменьшается, соответственно уменьшается и высота максимума, а время достижения его увеличивается. При температурах 60, 80° С кривые скорость — время существенно отличались от рассмотренных кривых. Как видно из кривых *2* и *3* рис. 2, скорость реакции в этом случае начинается с максимальной величины и уменьшается с течением времени до нуля. Скорость ее в начальный момент в несколько раз меньше скорости в максимуме при температурах 0,20 и 40°С. Состав продуктов реакции определялся по количеству присоединившегося аммиака к навеске. При температурах 0, 20 и 40°С к навеске, равной 0,03 г, присоединяется 29,55 см³, приведенного к нормальным условиям

аммиака, что соответствует присоединению 6 молекул аммиака к моле-куле соли. При 60 и 80°С к такой же навеске присоединяется 19,7 см³ аммиака, что отвечает образованию тетрааммиаката хлористого цинка. Полученные нами данные по составу продуктов реакции хорошо согласуются с литературными данными. Упругость диссоциации гексааммиаката хлористого цинка при 46,8° равна 387,6 мм, а при 59°—762 мм. Давление аммиака в наших опытах составляло 688 мм и было, следовательно меньше упругости диссоциации гексааммиаката при 60°С. При 80°С образуется тетрааммиакат, упругость диссоциации которого при этой температуре равна 422 мм [1,2]. Гексааммиакат хлористого цинка, полученный при температуре 0°С, находится частично в неустойчивом состоянии

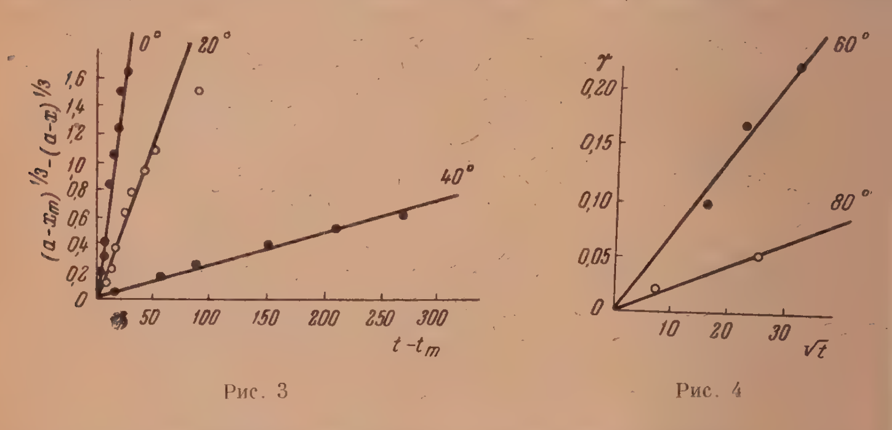



Рис. 3

Рис. 4

Упругость диссоциации полученного аммиаката превышает в два-тр раза приводимые в литературе данные и полученные нами для стабильной фазы.

Исходный хлористый цинк представляет собой кристаллическое ве щество. Образующийся гексааммиакат, повидимому, находился в аморфно состоянии, так как спустя 24—40 час. закристаллизовывался в запаянно ампуле.

Анализ экспериментальных данных образования аммиакатов хлористог цинка при 0, 20, 40°С после максимума проведен при помощи кинетического уравнения:

$$(a - x_m)^{1/3} - (a - x)^{1/3} = k\,(t - t_m), \qquad (1)$$

где $a$ — количество аммиака, необходимого для образования конечног продукта реакции; $x$ — количество аммиака, реагирующего к момент времени $t$; $x_{\text{макс}}$—количество аммиака, прореагировавшего до максимума $t$ — время от начала опыта; $t_{\text{макс}}$— время достижения максимума.

Результаты вычислений представлены кривыми *1,2,3*, рис. 3. Урав нение (1) применимо лишь к реакциям, протекающим в кинетическо области. Так как наши данные хорошо укладываются в это уравнение, т из этого следует, что реакция образования аммиаката при указанных тем пературах протекает от начала до конца в кинетической области. Значени констант скорости реакции при 0, 20, 40°С, найденные из наклон кривых, равны 0,059; 0,0235 и 0,0026.

Таким образом образующийся слой продукта реакции гексааммиака хлористого цинка, хотя в 2—3 раза по объему большей исходной сол не оказывал сопротивления диффузии аммиака к границе раздела, и ко центрация его на границе раздела та же, что и в объеме.

Экспериментальные данные, полученные при температурах 60 и 80 как видно из кривых *1* и *2* рис. 4, хорошо укладываются в диффузионн уравнение.

Повидимому, как и в случае образования аммиаката хлористого кадмия, реакция при повышенных температурах протекает в диффузионной области. Протекание реакции при 0, 20 и 40 С в кинетической области подтверждается также анализом экспериментальных данных при помощи уравнения [3—7]:

$$\alpha = 1 - e^{-kt^b}. \qquad (2)$$

Результаты вычислений представлены кривыми *1,2* и *3* рис. 5. Показатель степени $b$, найденный из наклона прямых, для указанных температур равен 1,49; 3,12; 1,58. Такие показатели степени ($b > 1$) характерны для реакций, протекающих в кинетической области.

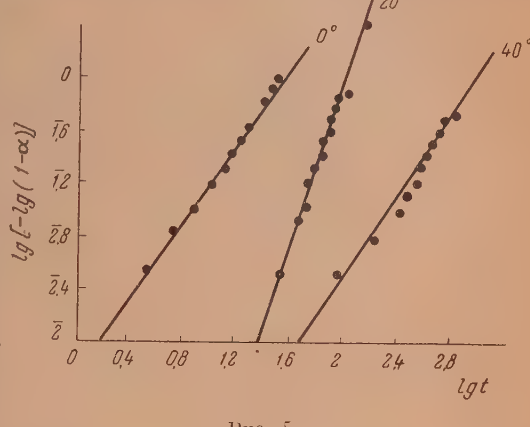


Рис. 5

Представлялось интересным выяснить влияние давления аммиака на характер кинетических кривых и на константу скорости $k$ уравнения (1). С этой целью была проведена серия опытов при 0°C, навеске 0,03 г и давлении аммиака 121, 201, 268, 340, 452, 577 и 688 мм рт. ст. Кривые скорость — время во всех случаях проходили через максимум. Анализ экспериментальных данных до максимума проводился по уравнению

$$x = kt^n, \qquad (3)$$

после максимума — по уравнению (1). Результаты вычислений представ-

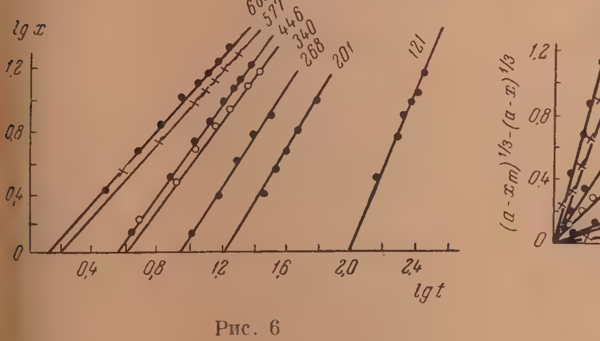


Рис. 6

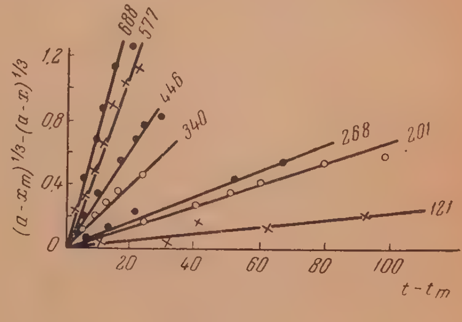


Рис. 7

лены кривыми рис. 6 и 7, из которых следует, что экспериментальные данные хорошо укладываются в приведенные уравнения и, следовательно, реакция при всех давлениях протекает в кинетической области.

Значения константы $k$ в уравнении (1), вычисленные из наклона прямых рис. 7, представлены в табл. 1.

Зависимость константы $k$ от давления аммиака может быть представлена уравнением

$$k = k'p^n, \qquad (4)$$

Таблица 1

| Давление в мм рт. ст. | 688 | 577 | 446 | 340 | 268 | 201 | 121 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $k$ | 0,071 | 0,0575 | 0,033 | 0,022 | 0,0077 | 0,0059 | 0,0034 |

которое после логарифмирования будет иметь вид:

$$\lg k = \lg k' + n \lg p. \quad (5)$$

Зависимость $\lg k$ от $\lg p$ представлена кривой рис. 8. Из наклона ее вычислен показатель степени $n$, который равен 1,92. Таким образом константа скорости реакции в зависимости от давления аммиака изменяется пропорционально квадрату давления. Из этого следует, что образование аммиакатов может происходить при одновременном взаимодействии двух молекул аммиака с молекулой соли. Промежуточным продуктом в этом случае должны быть только ди- и тетрааммиакаты.

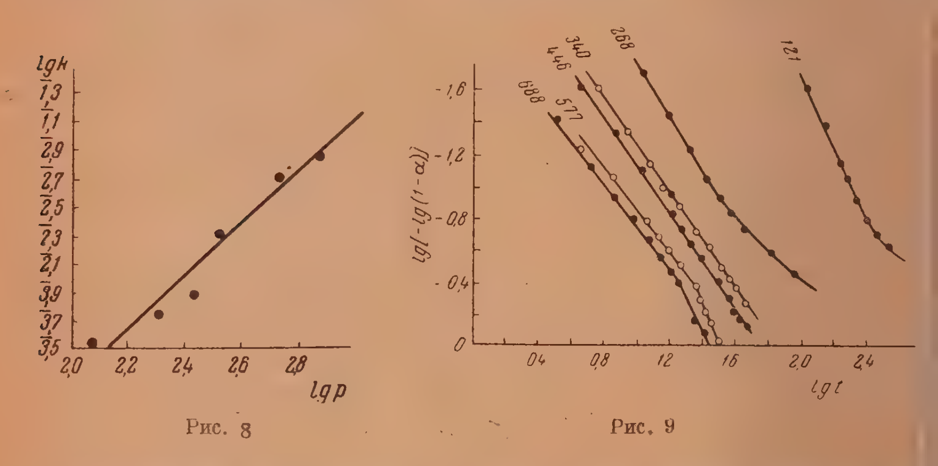



Рис. 8 Рис. 9

Экспериментальные данные, полученные при разных давлениях, ис следовались при помощи уравнения (2). Результаты исследования пред ставлены кривыми рис. 9.

Как видно из кривых, при давлениях 688 и 577 мм полный ход реакци описывается для каждого уравнения двумя прямыми, пересекающимис под одним и тем же углом. Первый участок прямой описывает окол 63% присоединившегося аммиака. При давлениях 446 и 340 мм весь процес от начала до конца описывается одной прямой. При остальных давления (268, 201, 121 мм) прямолинейная зависимость соблюдается тольк для количества аммиака, прореагировавшего до максимума. Показател степени $b$ и $n$ уравнений (2) и (3) изменяются соответственно в предела 1,36—2,5; 1,1—2,09. Дробные значения показателей степени $b$ и $n$ могу быть результатом того, что число центров, на которых началась реак ция, сравнимо с числом центров, возникающих в процессе реакции. Так как и $n$ меняются от давления к давлению, то, следовательно, отношени числа центров, возникающих в процессе реакции, к числу центро вступивших в реакцию в начальный момент, зависит от давления аммиака

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Анализ экспериментальных данных, полученных при 0, 20 и 40° и давлении аммиака 688 мм, проведенный при помощи уравнений (1 (2) и (3), совершенно определенно указывает, что образование аммиакато

при этих температурах протекает в кинетической области, и, следовательно, диффузия аммиака к поверхности непрореагировавшей соли не может лимитировать в какой-либо степени скорость суммарного процесса. Концентрация аммиака на границе раздела та же, что и в объеме. Вместе с тем экспериментальные данные, полученные, при указанных температурах, показывают, что скорость реакции с повышением температуры уменьшается. Уменьшение скорости реакции могло быть вызвано рядом причин образованием смешанных кристаллов, увеличением температуры; последнее способствует разрушению образующихся зародышей продукта реакции, что должно приводить к уменьшению пористости, образованию более крупных кристаллов и более плотного продукта реакции. Все это должно приводить к уменьшению коэффициента диффузии, а следовательно, и скорости реакции. Однако при всех трех температурах реакция протекает в кинетической области и, следовательно, диффузия не оказывает тормозящего действия на скорость реакции. Мы, таким образом, исключаем в этом интервале температур сколько-нибудь заметное влияние диффузии на скорость.

Если допустить, как это делают для реакции образования карбонатов, сульфатов [8—12] и кристаллогидратов, что скорость образования изменяется пропорционально $(p-p')$, где $p$ — давление вступающего в реакцию газа, а $p'$ — упругость диссоциации, то с увеличением температуры $p'$ возрастает и, следовательно, скорость образования аммиаката должна уменьшаться. Однако с увеличением температуры от 0 до 40° упругость диссоциации гексааммиаката увеличивается от 22 до 296 мм, и скорость должна была бы уменьшиться не более чем в 1,7 раза. Кроме того, упругостями диссоциации образующихся в процессе реакции аммиакатов, содержащих аммиака меньше 6 молекул, можно пренебречь, и повышение упругости их диссоциации не должно практически влиять на скорость образования.

Опыты же показывают, что константа скорости $k$ уравнения (1) с повышением температуры от 0 до 40° уменьшается в 22,7 раза. Правильный ответ на вопрос влияния температуры на скорость мы получаем, если обратимся к экспериментальным данным, выражающим зависимость константы скорости реакции от давления аммиака. Скорость образования аммиаката может быть представлена уравнением

$$\frac{dx}{dt} = k'Sp^n_{NH_3}, \qquad (4)$$

где $S$ — поверхность непрореагировавшей соли, $p$ — давление аммиака, $k'$ — константа скорости.

В момент пересечения зон реакции, начавшейся на отдельных центрах кристалла, поверхность непрореагировавшей соли кристалла может быть либо представлена уравнением

$$S = k_1(a-x)^{2/3}, \qquad (5)$$

либо уравнением

$$S = \alpha - \beta t + \gamma t^2. \qquad (6)$$

Подставляя в уравнение (4) вместо $S$ его значение из уравнения (5), получаем

$$\frac{dx}{dt} = k'k_1(a-x)^{2/3}\, p^n_{NH_3}. \qquad (7)$$

Так как давление аммиака на протяжении всего опыта остается постоянным, то его можно ввести в константу $k'\, k_1\, p^n_{NH_3} = k_2$. Интегрирование уравнения (7) дает уравнение (1), в котором

$$k = 3k'k_1p^n_{NH_3}. \qquad (8)$$

Найденное из наклона прямой рис. 8 значение $n$ равно $\sim 2$. Такая же зависимость константы от давления наблюдалась одним из нас при изучении реакции образования аммиаката сернокислого кадмия [13].

Реакция протекает при одновременном взаимодействии двух молекул аммиака с молекулой соли. Такое взаимодействие может осуществляться как с адсорбированными на поверхности соли молекулами аммиака, так и с молекулами аммиака, налетающими из объема. В последнем случае можно было бы допустить образование димерных молекул аммиака, существующих в равновесии с мономерами

$$NH_3 + NH_3 \rightleftarrows NH_3 - NH_3.$$

Концентрация димерных молекул будет выражаться уравнением

$$p_{NH_3-NH_3} = k'' p^2_{NH_3}.$$

Подставляя в уравнение (8) вместо $p^n_{NH_3}$ его значение $\frac{p_{NH_3-NH_3}}{k''}$, получаем

$$k = 3k' \frac{k_1}{k''} p_{NH_3-NH_3}.$$

С увеличением температуры количество димеров уменьшается, что приводит к уменьшению константы $k$. Если реакция протекает с адсорбированным аммиаком, что более вероятно, то увеличение температуры приводит к уменьшению адсорбции, а следовательно, и скорости реакции. Предполагая, что число двойных столкновений адсорбированных молекул аммиака изменяется пропорционально $c^2$, получаем, что уменьшение концентрации адсорбированного аммиака вдвое при изменении температуры на 10° должно приводить к уменьшению числа столкновений и скорости в четыре раза. Последняя схема, нам кажется, является наиболее вероятной и лучше может объяснить такое сильное уменьшение скорости реакции с увеличением температуры.

При температурах выше 60°C уменьшение скорости реакции обусловлено как уменьшением количества адсорбированного аммиака, так и уменьшением его давления на границе раздела. Переходом реакции из кинетической области в диффузионную при повышении температуры до 60° C объясняется также изменение характера кинетических кривых.

При 0, 20 и 40° C реакция протекает с нарастанием скорости, в то время как при 60° она начинается с максимальной скоростью. Если активные центры, на которых начинается реакция, отсутствуют в начальный момент и возникают только в процессе реакции или в процессе реакции совершенно не возникают и вступают в реакцию все в начальный момент, то показатели степени $b$ и $n$ уравнений (2) и (3) должны выражаться целыми числами. Если в начале реакции имелось достаточное число активных центров и последние возникают в процессе реакции, то показатели степени будут выражаться дробными числами. В наших опытах показатели степени во всех случаях выражаются дробными числами; следовательно, активные центры имелись в достаточном числе к началу опыта и возникали в процессе реакции. Из величин показателей степени следует, что реакция распространяется от активного центра как в одном направлении, так и в плоскости.

Если реакция с повышением температуры переходит в диффузионно-кинетическую или диффузионную область, то скорость ее линейного распространения должна резко уменьшиться, а число активных центров, возникающих в единицу времени на поверхности, должно увеличиться. Все это приведет к тому, что к моменту пересечения зон реакции, начавшейся на отдельных центрах, реакция передвинется в глубь кристалла настолько мало и количество прореагировавшего вещества до максимума буде

настолько мало, что реакция нам будет казаться начинается с максимальной скоростью. Действительно, при 60 и 80°С максимумы на кривых исчезают, и реакция начинается с максимальной скоростью.

## ВЫВОДЫ

1. Установлено, что реакция образования аммиакатов хлористого цинка в области температур 0—40°С протекает в кинетической области. Константа скорости реакции при повышении температуры от 0 дл 40°С уменьшается в 22,7 раза.

2. Константа скорости реакции уравнения (1) изменяется пропорционально $p^2_{NH_3}$. Образование аммиаката происходит при одновременном взаимодействии двух адсорбированных молекул аммиака с молекулой соли.

3. Уменьшение скорости реакции при повышении температуры от 0 до 40°С является результатом уменьшения адсорбции аммиака.

4. При температуре 60 и 80°С реакция протекает в диффузионной области, чем и объясняется отсутствие максимума на кривых скорость — время. Диффузионный характер реакции обусловлен, повидимому, образованием смешанных кристаллов.

Белорусский государственный
университет им. В. И. Ленина
Минск

Поступила
16.III.1953

## ЛИТЕРАТУРА

1. Gmelins Handbuch der anorg. Chem., 8, 178, 1924.
2. Abbeg's Handbuch der anorg. Chem., II. B, 398, 509, 1905.
3. А. Н. Колмогоров, Изв. АН СССР, ОМН, № 3, 355, 1937.
4. Б. В. Ерофеев, ДАН, **52**, 515, 1946.
5. С. А. Казеев, Металлург, № 6, 1936 «Кинетические основы метал. процессов, 1946.
6. Avrami Melvin, Chem. Phys., 8, 12, 1940.
7. L. Mampel, Zs. phys. Chem., **178**, 43, 1940.
8. J. Zawadski u. Bretsznajder, Zs. anorg. Chem., **205**, 179, 1932.
9. J. Zawadzki u. Bretsznajder, Zs. Elektrochem., **41**, 215, 1935.
10. Zawadzki u. Bretsznajder, Zs. phys. Chem., **22**, 79, 1933.
11. Centnerszwer u. Bruzs, Zs. phys. Chem., **114**, 237, 1925.
12. M. Centnerszwer u. Andrusow, Zs. phys. Chem., **111**, 79, 1924.
13. М. М. Павлюченко, Ученые записки. Бел. гос. ун-та. им. В. И. Ленина, 1951.

# О МЕХАНИЗМЕ ДЕЙСТВИЯ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ НА ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ МЕТАЛЛОВ

*А. И. Левин, Е. А. Укше и В. С. Колеватова*

Поверхностно-активные вещества оказывают весьма большое действие на электродные процессы и в ряде случаев способствуют образованию исключительно мелкокристаллических, плотных и гладких катодных осадков. В связи с этим вопрос о механизме действия капиллярно-активных веществ стал одной из наиболее актуальных теоретических проблем, решаемых в настоящее время.

Следует подчеркнуть, что наибольший успех в исследовании влияния поверхностно-активных веществ на электродные процессы был достигнут в Советском Союзе благодаря фундаментальным работам советских ученых, в особенности Н. А. Изгарышева, А. Н. Фрумкина, Б. Н. Кабанова, К. М. Горбуновой, А. Т. Ваграмяна, М. А. Лошкарева и др.

А. Н. Фрумкиным и его сотрудниками было показано, что причиной возникновения скачка потенциала на границе электрод — электролит является образование двойного электрического слоя. Фактором, оказывающим большое влияние на условия появления скачков потенциалов, является, в частности, определенная ориентация дипольных молекул. Эта точка зрения пролила свет и на роль поверхностно-активных органических веществ в сложных процессах, сопровождающих катодное выделение металлов.

Если исходить из представления о механизме возникновения электродного потенциала, нетрудно видеть, что адсорбционные процессы, в которых участвуют органические молекулы и ионы раствора, должны иметь исключительное значение в определении механизма явлений, происходящих на границе электрод — электролит. Вместе с тем нельзя считать, что любое поверхностно-активное вещество, находящееся в электролите, обязательно будет адсорбироваться на металле и непременно должно оказывать эффективное действие на структуру катодного осадка. С другой стороны, ряд органических и коллоидных добавок, применяемых на практике, не являются в обычных условиях поверхностно-активными, и потому их влияние на электродные процессы не может быть объяснено «специфической» адсорбцией [1].

Для выяснения влияния высокомолекулярных органических добавок на электродные процессы рассмотрим сперва влияние подобных веществ на потенциал электрода при отсутствии тока [2].

## Действие поверхностно-активных веществ на электродные потенциалы при отсутствии тока

Потенциалы определялись прямым компенсационным методом при помощи потенциометра «Рапс» и стрелочного нуль-инструмента. Электродом сравнения служил насыщенный каломельный полуэлемент. Растворы готовились из реактивов марки х. ч. на дважды перегнанной воде. Испытуемые электроды были получены электроосаждением меди и цинка на платиновой пластинке. Вся установка термостатировалась, и отклонения температуры не превышали $\pm 0{,}2$—$0{,}3°$ С от принятой. В случае цинка измерения велись в атмосфере водорода [3].

Каждому определению «равновесных» потенциалов с испытуемой добавкой соответствовали контрольные параллельные измерения в чистом растворе. Результаты измерений оказались очень хорошо воспроизводимыми, так как отклонения обычно не превышали десятых долей милливольта.

В качестве добавочных агентов испытывались различные поверхностно-активные и комплексообразующие вещества. Результаты измерений приведены в табл 1 и 2.

Таблица 1

**Влияние добавок поверхностно-активных и комплексообразующих веществ на потенциал медного электрода при 26,5°С; раствор 0,5 *М* $CuSO_4$ (без тока)**

| Добавка в г/100 см³ | Изменение потенциала в милливольтах через | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 2 мин. | 0,5 час. | 1 час. | 1,5 час. | 2 час. | 3 час. | 20 час. |
| Нет | Потенциал + 0,290V | | | | | | |
| Трилон Б 0,004 | 3,5 | 3,2 | 2,6 | 2,3 | 2,2 | 2,2 | 2,2 |
| » 0,010 | 12,0 | 7,3 | 6,0 | 4,8 | 4,0 | 4,0 | 4,0 |
| Сульфосалициловая кислота 0,020 | 3,5 | 2,0 | 1,5 | 1,0 | 0 | — | — |
| Антраниловая кислота, нас. раствор | 4,2 | 1,5 | 1,2 | 1,2 | 0 | — | — |
| Салициловая кислота, нас. раствор | 3,6 | 0 | 0 | 0 | — | — | — |
| Пирофосфат натрия 0,018 | 1,5 | 0 | 0 | 0 | — | — | — |
| Оксалат натрия 0,012 | 1,0 | 0 | 0 | 0 | — | — | — |
| Иодистый калий 0,006 | 4,0 | 0 | 0 | 0 | — | — | — |
| Тетрабутиламмонийиодид 0,010 | 0 | 0 | 0 | 0 | — | — | — |
| » 0,020 | 6,0 | 0 | 0 | 0 | — | — | — |
| Триметилфениламмонийиодид 0,010 | 6,0 | 0 | 0 | 0 | — | — | — |
| Октанол, нас. раствор | 2,5 | 0 | 0 | 0 | — | — | — |
| Изоамиловый спирт, нас. раствор | 2,5 | 0 | —1,0 | —1,0 | — | — | — |
| Камфора, нас. раствор | 4,0 | 0 | 0 | 0 | — | — | — |
| Нет | Потенциал + 0,285V | | | | | | |
| Трилон Б * 0,050 | 15,5 | 9,0 | 9,5 | 9,9 | 9,0 | 8,5 | 8,8 |

* 0,05 *М* $CuSO_4$.

Таблица 2

**Влияние добавок поверхностно-активных веществ на потенциал цинкового электрода в растворе 1 *М* $ZnSO_4$ при 30°С (без тока)**

| Добавка в г/100 см³ | Изменение потенциала в милливольтах через (часы) | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | 0,25 | 0,5 | 1 | 2 | 3 | 4 |
| Без добавок | Потенциал — 0,783V | | | | | |
| Тетрабутиламмонийиодид 0,001 | 3 | 2 | 1 | 0 | 0 | 0 |
| » 0,005 | 9 | 4 | 2 | 1 | 0 | 0 |
| » 0,010 | 13 | 7 | 3 | 1 | 1 | 0 |
| » 0,020 | 13 | 6 | 3 | 0 | 0 | 0 |
| Октанол 0,25 насыщ. | 6 | 1 | 0 | 0 | — | — |
| » 0,5 насыщ. | 9 | 4 | 1 | 0 | — | — |
| » насыщенный раствор | 10 | 8 | 5 | 1 | 0 | 0 |
| Камфора 0,25 насыщ. | 4 | 1 | 1 | 0 | 0 | — |
| » 0,5 насыщ. | 6 | 3 | 1 | 0 | 0 | — |
| » насыщенный раствор | 7 | 4 | 3 | 1 | 0 | — |
| Гексаметилендиамид жирной кислоты насыщенный раствор | 17 | 14 | 7 | 3 | 2 | 0 |
| Сульфосалициловая кислота 0,010 | 1 | 0,5 | 0 | 0 | — | — |
| Сульфонафталиновая кислота 0,010 | 0 | 0 | 0 | 0 | — | — |
| Трилон Б 0,010 | 0 | 0 | 0 | — | — | — |

Рассмотрение полученных данных позволяет сделать вывод, что незначительные добавки поверхностно-активных веществ (50—100 мг/л) по-разному влияют на величину электродных потенциалов меди и цинка в растворах их простых солей.

В случае меди (табл. 1) заметное изменение потенциала в сторону более положительных значений наблюдалось в присутствии трилона Б (двузамещенная натриевая соль этилендиаминотетрауксусной кислоты), сульфосалициловой и антраниловой кислот, дающих в растворе поверхностно-активные анионы. Добавки поверхностно-активных катионов и нейтральных молекул, а также анионов типа $P_2O_7''''$, $C_2O_4''$, J′ и др., не дают эффекта. Было также отмечено, что поверхность медного электрода в процессе измерений довольно сильно окислялась. Это окисление шло гораздо медленнее в присутствии сульфосалициловой и антраниловой кислот и вовсе прекращалось в присутствии трилона Б. Окислительные процессы на металлах могут быть объяснены тем, что наряду с адсорбцией поверхностно-активных веществ в ряде случаев может происходить адсорбция кислорода.

При этом наблюдаются различные формы связи между кислородом и поверхностью металла, начиная от более подвижных, лабильных связей, при которых кислород является активным, к более прочным, в которых активность его заметно уменьшается [4].

Аналогично медному электроду потенциал цинка изменялся в сторону более положительных значений в присутствии поверхностно-активных катионов (тетрабутиламмоний) и нейтральных молекул (октанол, камфора). Поверхностно-активные анионы совсем не влияли на величину потенциала (табл. 2).

Следует отметить, что изменение потенциала, вызванное присутствием поверхностно-активных веществ, с течением времени уменьшается и, в конце концов, полностью исчезает — потенциал приходит к постоянному стационарному значению. Таким образом, присутствие таких веществ как бы только замедляет установление равновесия.

При обсуждении полученных экспериментальных данных следует заметить, что наблюдавшиеся изменения потенциала ни в коей мере не могут быть вызваны образованием в растворе комплексов, поскольку в последнем случае потенциал должен был бы меняться в сторону более отрицательных значений [5]. К тому же добавка ионов, заведомо способных к комплексообразованию, типа $P_2O_7''''$, $C_2O_4''$ и др. не давала никакого отклонения.

Очевидно, что обнаруженный эффект обусловлен только адсорбцией. Последнее подтверждается тем, что в наших условиях на цинке, нулевая точка которого лежит около —0,63 V, возможна адсорбция поверхностно-активных молекул и катионов, но ни в коем случае не могут адсорбироваться анионы. Точка нулевого заряда меди при электроосаждении ее из пирофосфатных растворов близка к 0,11 V [6], т. е. также лежит гораздо отрицательнее, чем 0,290 V. В пользу высказанного предположения говорит и представленная в табл. 2 зависимость изменения потенциала от концентрации поверхностно-активных добавок. Последняя напоминает адсорбционную изотерму.

То обстоятельство, что далеко не все анионы изменяют потенциал меди, также свидетельствует в пользу высказанной точки зрения и находится в согласии с данными М. А. Лошкарева и А. А. Крюковой, наблюдавших сравнительно легкую проницаемость большинства анионных адсорбционных пленок для ионов меди [7]. Авторы пришли к выводу что одна из наиболее плотных пленок получается при адсорбции одновалентного аниона сульфосалициловой кислоты $(SO_3C_6H_3OHCOOH)'$ Это подтверждается и нашими измерениями, особенно если учесть малую концентрацию этого аниона в принятых условиях (высокие pH).

Наконец, тот факт, что одновременно с изменением потенциала прекращается окисление поверхности медного электрода, свидетельствует об образовании плотной адсорбционной пленки из органических молекул и ионов, вследствие чего активность кислорода заметно уменьшается. Таким образом, стабилизация электродной поверхности затрудняет теч

ние коррозионных процессов [8]. Одновременно нарушается материальное равновесие в ионном обмене между электродом и раствором, затрудняется построение двойного электрического слоя и, как следствие, изменяется величина потенциала.

Поскольку токи обмена ослаблены, равновесие устанавливается не сразу. Действительно, чем больше отклонение потенциала от равновесия, т. е. чем большее сопротивление оказывает адсорбционная пленка, тем длительнее по времени устанавливается потенциал. Так, например, в присутствии камфоры потенциал цинка без тока устанавливается через два часа, в присутствии же тетрабутиламмоний-иона — через три часа и т. д.

Параллельно с исследованием влияния поверхностно-активных и комплексообразующих веществ на электродный потенциал в растворах простых солей, в данном исследовании изучался характер изменений «равновесных» потенциалов в комплексных электролитах с введением поверхностно-активных веществ. В качестве объекта исследования были применены комплексные пирофосфатные растворы меди с различной концентрацией. Желая использовать возможность получения разных «равновесных» потенциалов, мы меняли количество $P_2O_7''''$ -ионов в электролите. При этом, однако, оказалось, что точное определение стандартных потенциалов в пирофосфатной ванне при наличии поверхностно-активных примесей весьма затруднено. Воспроизводимость результатов в этом случае колебалась в значительных пределах и достигала $\pm$ 20 mV. Все же удалось установить, что в диапазоне потенциалов от +0,150 до —0,020V поверхностно-активные вещества во всех случаях оказывали весьма заметное влияние на установление равновесия металл/раствор.

Как тетрабутиламмоний, так и трилон Б и β-нафтол, будучи введенными в небольших количествах, смещали потенциал медного электрода в сторону более отрицательных значений. При этом, если состав раствора обеспечивал установление достаточно положительного потенциала ($E_{i=0} \geqslant +0{,}15$ V), то наиболее эффективной оказывалась добавка трилона Б (поверхностно-активный анион). В противном случае (при $E_{i=0} \leqslant +0{,}05$ V) наибольший эффект обнаруживался при введении тетрабутиламмония. β-Нафтол, как и следовало ожидать, занимал промежуточное положение.

Весьма характерным оказалось изменение «равновесного» потенциала во времени. Если в растворах простых солей меди ($CuSO_4$), как это было показано выше, потенциал, измеренный при введении добавки, с течением времени «восстанавливался», то в комплексных пирофосфатных растворах этого не происходило; наоборот, с введением добавки здесь имело место все большее отклонение потенциала от нормальных значений. Опытные данные указывают на то, что в растворах комплексных соединений вряд ли существует и устанавливается равновесие, подобное тому, которое имеет место между электродом и раствором простой соли; аналогичное заключение можно сделать при рассмотрении данных В. А. Плескова и Н. Б. Миллер [9].

В некоторых случаях, например, при добавлении трилона Б к раствору 0,05 *M* $CuSO_4$+0,20 *M* $Na_4P_2O_7$ наблюдались периодические колебания потенциала с амплитудой, достигавшей 50 mV. Все эти явления свидетельствуют о том, что адсорбция примесей при использовании комплексных электролитов в еще большей степени нарушает процессы материального обмена и таким образом приводит к изменению потенциала электрода.

Близость к нулевой точке (мы отклонялись от нее не более чем на 0,1 V) и отсутствие внешнего поля, видимо, приводят к тому, что во всем изученном интервале потенциалов возможна адсорбция как молекул, так и анионов и катионов: процессы десорбции анионов при увеличении отрицательного заряда от равновесия, к новой адсорбции и т. д., т. е. к периодическим колебаниям.

Таким образом результаты настоящего исследования по изучению влияния поверхностно-активных веществ на установление электродного потенциала без тока находятся в согласии с данными, полученными ранее [10], и подтверждают взгляды А. Н. Фрумкина [11], Л. И. Антропова [12] и других исследователей, указывающих на существенное значение точки нулевого заряда металла в механизме и характере течения электродных процессов.

## Влияние поверхностно-активных веществ на электродную поляризацию

В реальных процессах электролиза, при заданной плотности тока применение поверхностно-активных веществ приводит обычно к заметному увеличению электродной поляризации, которая, помимо других факторов, зависит от сорта добавки. Обсуждая механизм действия поверхностно-активных веществ на электродную поляризацию, следует заметить, что суммарный процесс катодного осаждения металлов из растворов их простых и комплексных солей может быть представлен следующей схемой:

$$\mathrm{MeX} \xrightarrow[\text{диффузия и миграция}]{} \mathrm{MeX}_{\text{адс}} \xrightarrow[\text{разряд}]{} \mathrm{Me}_{\text{ат}} \xrightarrow[\text{кристаллизация}]{} \mathrm{Me}_{\text{крист.}}$$

Однако такое разделение на стадии вряд ли имеет смысл, так как гипотеза о раздельном существовании стадий разряда и кристаллизации не подтверждается опытом. Наиболее правильным, повидимому, является рассматривать весь электродный процесс как единое целое, а поляризацию как совокупность концентрационной и химической.

Также лишены, повидимому, смысла допущения о предварительной диссоциации в растворе комплексных ионов и гидратов с последующим разрядом «простых» ионов. Известно, что таких «простых» ионов в растворе не существует, ибо сам процесс растворения, как было показано еще Д. И. Менделеевым, следует рассматривать прежде всего как процесс взаимодействия растворенного вещества и растворителя, т. е. гидратации.

Приведенные соображения позволяют считать, что в электродном процессе принимают участие гидратированные или комплексные ионы независимо от знака их заряда, что подтверждается рядом работ А. Н. Фрумкина и его сотрудников [13], а также нашей работой по изучению электроосаждения меди из пирофосфатного электролита [14]. В связи с этим представляет интерес изучить механизм действия различных добавок на катодную поляризацию в пирофосфатном медном электролите, где возможен разряд анионов $Cu(P_2O_7)''''''$ или $Cu(P_2O_7)''$. В качестве исходного был принят раствор, содержащий 0,2 *M* $CuSO_4$ + 0,5 *M* $Na_4P_2O_7$.

Метод снятия поляризационных кривых на твердом катоде, который был применен в данном исследовании, не может считаться абсолютно точным [15]. Все же, соблюдая строгое постоянство основных условий электролиза и обеспечивая получение гладких мелкокристаллических и плотных осадков, мы добились вполне удовлетворительной воспроизводимости опытных данных, гарантирующей точность ±5—10 mV.

Условия, при которых производились измерения, были строго постоянными. Температура поддерживалась равной 25° С, перемешивание отсутствовало. Во всех опытах применялся один и тот же электролизер емкостью около 250 см³ с платиновыми электродами, площадью около 0,7 см², покрытыми предварительно медью в сернокислом растворе. Поверхность катода обновлялась перед каждым измерением. Были устранены все возможные причины загрязнения электролита (пробки, промежуточные соединения из резины и т. п.).

Перед снятием поляризационных кривых через ячейку в течение 40—80 мин. пропускался сухой, хорошо очищенный водород. «Равновесный» потенциал, т. е. потенциал меди без тока в испытуемом электролите, оказался равным примерно 0,00 V.

В соответствии с приведенными выше экспериментальными данными, свидетельствующими о наличии прямой связи между зарядом поверхности металла и влиянием поверхностно-активных добавок на «равновесные» потенциалы, следовало ожидать, что и в данном случае при наложении внешнего поля электродные процессы и, в частности, катодная поляризация меди в пирофосфатном электролите будут зависеть от наличия в растворе различных поверхностно-активных веществ.

В качестве добавок были испытаны как молекулярные (β-нафтол), так и анионо-(трилон Б, антраниловая кислота) и катионообразующие (иодистый тетрабутиламмоний) вещества. Результаты измерения катодных потенциалов в чистом растворе и в растворах, содержащих указанные добавки, приведены в табл. 3. Данные опытов табл. 3 однозначно показывают, что поверхностно-активные анионы практически не влияют на величину катодной поляризации меди. Очень мало влияет на поляризацию и β-нафтол, во всяком случае его влияние лишь в несколько раз превышает возможную ошибку измерений.

Таблица 3

**Влияние поверхностно-активных и комплексообразующих веществ на катодную поляризацию меди в растворе, содержащем 0,2 *M* $CuSO_4$ + 0,5 *M* $Na_4P_2O_7$ при 25°С**

| Добавка | Конц. добавки в мг/л | Сила тока в миллиамперах | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | 0,2 | 0,3 | 0,4 | 0,5 | 0,6 | 0,7 | 0,8 |
| Нет | — | 0,160 | 0,216 | 0,250 | 0,280 | 0,307 | 0,331 | 0,355 |
| Иодистый тетрабутиламмоний | 12 | 0,445 | 0,520 | 0,560 | — | — | 0,605 | 0,609 |
| | 18 | 0,524 | 0,592 | 0,630 | 0,654 | 0,672 | 0,683 | 0,695 |
| | 30 | 0,616 | 0,660 | 0,678 | 0,695 | 0,712 | 0,723 | 0,733 |
| | 60 | 0,580 | 0,644 | 0,678 | 0,696 | 0,714 | 0,728 | 0,738 |
| | 84 | 0,568 | 0,652 | 0,680 | 0,780 | 0,727 | 0,742 | 0,755 |
| Антраниловая кислота | Нас. раствор | — | 0,215 | 0,245 | 0,465 | 0,296 | 0,318 | 0,340 |
| Трилон Б | 6000 | 0,180 | 0,217 | 0,245 | 0,269 | 0,295 | 0,317 | 0,345 |
| β-Нафтол | Нас. раствор | 0,172 | 0,225 | 0,250 | 0,300 | 0,326 | 0,350 | 0,370 |

Наоборот, поверхностно-активные катионы тетрабутиламмония сильно увеличивают поляризацию, причем эффективность их действия зависит от концентрации добавки.

Очевидно, что и в данном случае знак и величина заряда поверхности электрода определяют его адсорбционные свойства. При потенциалах, близких к нулевой точке, на поверхности электрода наблюдается образование адсорбционных слоев, вызывающих сильное торможение электродных реакций. В том, что причиной роста катодной поляризации является адсорбция, можно убедиться, если рассмотреть зависимость поляризации от концентрации иодистого тетрабутиламмония при неизменной плотности тока (рис. 1). Как следует из приведенных данных, весьма незначительное (12 мг/л) содержание иодистого тетрабутиламмония очень сильно увеличивает поляризацию. Дальнейший же рост концентрации добавки оказывает гораздо меньшее действие, так что кри-

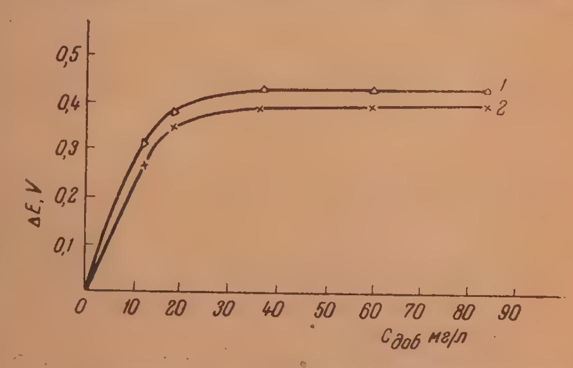



Рис. 1. Влияние тетрабутиламмония на катодную поляризацию меди при 25°С. *1* — *i* = 4; *2* — *i* = 7 mA

вые $\Delta E = f(c_{доб})$ имеют асимптотический характер. Вся совокупность полученных экспериментальных данных является наглядным опровержением того, что действие добавок может быть объяснено комплексообразованием.

Так, введение в электролит в больших количествах такого сильного комплексообразователя, как трилон Б, не оказывает влияния на катодную поляризацию меди (см. табл. 3). В связи с этим представляло интерес выяснить влияние других комплексообразующих веществ, вводимых в больших количествах в испытуемый пирофосфатный электролит. Была измерена катодная поляризация меди в пирофосфатной ванне с добавками щавелевокислого натрия, лимоннокислого натрия и сегнетовой соли.

Поскольку в раствор вводились новые анионы $C_2O_4''$, $C_6H_5O_7'''$, $C_4H_4O_6''$, то при этом, очевидно, исключалась возможность какого-либо адсорбционного эффекта, так как поверхность металла имела отрицательный заряд. Действительно, как видно из табл. 4, присутствие всех испытанных анионов совершенно не влияет на катодную поляризацию, хотя дозировка их по сравнению с принятой, например, для иодистого тетрабутиламмония увеличилась в сотни раз. Следует попутно заметить, что приведенные в табл. 4 опытные данные находятся в полном согласии с таким общеизвестным фактом, как отсутствие влияния сегнетовой соли на катодную поляризацию в цианистой медной ванне [16].

Таблица 4

**Влияние комплексообразующих добавок на катодную поляризацию меди в пирофосфатном растворе при 25°C**

| Добавка | Концентрация добавки в г/л | Сила тока в миллиамперах | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | 0,2 | 0,3 | 0,4 | 0,5 | 0,6 | 0,7 | 0,8 |
| Нет | — | 0,160 | 0,216 | 0,250 | 0,280 | 0,307 | 0,331 | 0,35 |
| $Na_2C_2O_4$ | 5 | 0,166 | 0,220 | 0,250 | 0,276 | 0,301 | 0,327 | 0,34 |
| $Na_3C_6H_5O_7$ | 25 | 0,180 | 0,225 | 0,255 | 0,280 | 0,305 | 0,328 | 0,35 |
| $KNaC_4H_4O_6$ | 25 | — | 0,218 | 0,250 | 0,277 | 0,310 | 0,335 | 0,33 |

Полученные для меди экспериментальные данные позволили сделат вывод, что образование адсорбционных слоев на поверхности металла может быть широко использовано в практике электроосаждения различны металлов из растворов их простых и комплексных солей. Очевидно, чт для правильного выбора поверхностно-активных добавок существенно значение приобретает соотношение между господствующими в условия применения добавки электродным потенциалом и значением нулево точки для поляризуемого электрода. От этого соотношения зависит возможность адсорбции вводимых в электролит веществ, а следовательно, и эффективность их действия на соответствующие электродные реакции.

Проверка этого принципа на примере катодного осаждения цинка и его сернокислых растворов целиком подтвердила изложенную выше точку зрения. Как показали исследования ряда веществ, поверхностно активные органические соединения, диссоциирующие в электролите с образованием аниона, в том числе и те из них, которые известны как очен сильные комплексообразователи (трилон Б, сульфосалициловая кислот и т. п.), не оказывали никакого влияния на процесс электроосаждени цинка (рис. 2, кривая *2*).

Наоборот, молекулярные вещества и вещества, диссоциирующи с образованием поверхностно-активного катиона, вызывали весьма замет ное торможение катодного процесса (рис. 2, кривые *3*, *4*). При этом с ув личением концентрации добавки торможение усиливается. Было пок зано, однако, что существует определенный предел повышения конце трации поверхностно-активного вещества, свыше которого заметного ув личения потенциала не наблюдалось (см. графическое построение эт

зависимости для тетрабутиламмония, приведенное в левом верхнем углу рис. 2).

При достижении потенциала десорбции, при котором адсорбционный слой исчезает с поверхности электрода, торможение электродных реакций уменьшается. Подобное же влияние оказывает повышение температуры. В табл. 5 приводятся данные для изменения катодного потенциала цинкового электрода в присутствии иодистого тетрабутиламмония и клея при

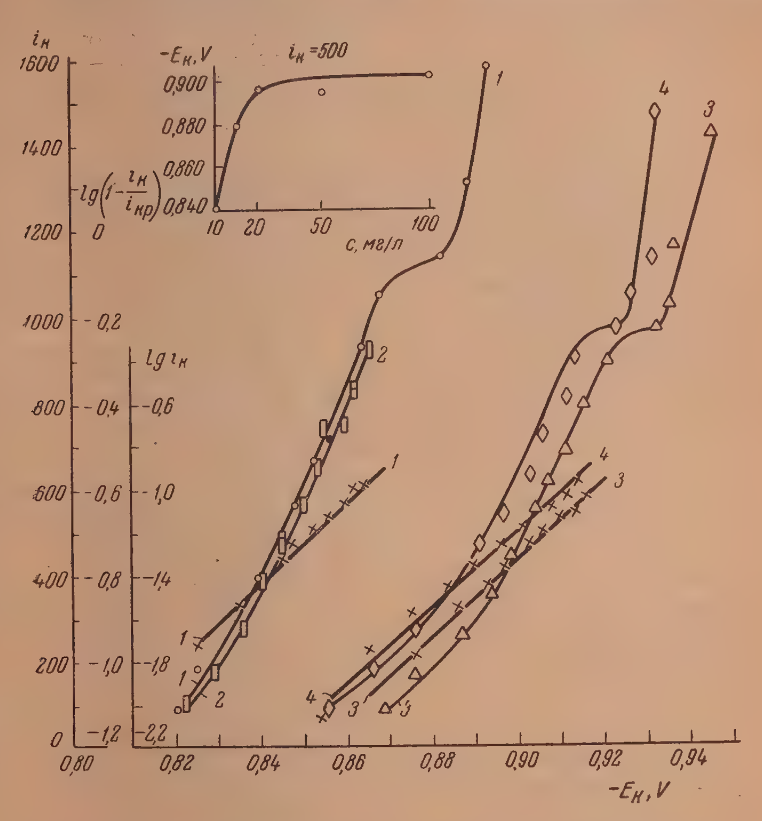



Рис. 2. Влияние катионообразующих поверхностно-активных веществ на величину и характер катодной поляризации цинка. Электролит: Zn — 60 мг/л; $H_2SO_4$ — 100 г/л, $i = 30°C$. *1* — электролит без добавок; *2* — сульфонафталиновая кислота — 25 мг/л; *3* — тетрабутиламмоний-ион — 25 мг/л; *4* — желатина — 25 мг/л

различной температуре. Из табл. 5 следует, что с повышением температуры наблюдается резкое снижение эффектности действия поверхностно-активных веществ, выражающееся в снижении катодной поляризации.

Так, при содержании в электролите 50 мг/л тетрабутиламмонийиодида потенциал цинка с повышением температуры с 30 до 50° С в среднем падает с 56 до 30 mV. Подобное уменьшение эффективности действия добавок с повышением температуры может быть объяснено частичной десорбцией.

При адсорбции разных высокомолекулярных органических веществ на границе металл — раствор наблюдаются различные формы связи между поверхностно-активными веществами и поверхностью металла. Было замечено, что с усложнением строения вещества в гомологическом ряду усиливается и эффективность его влияния на катодный процесс. Например, в ряду тетразамещенных аммониевых солей наибольший тормозящий

Таблица 5

**Влияние температуры на катодную поляризацию цинка (в милливольтах) в присутствии тетрабутиламмония и клея**

| Добавка | $t$, °C | Катодная плотность тока в А/м² | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | 100 | 200 | 300 | 400 | 500 | 600 | 700 | 800 | 900 | 1000 |
| Тетрабутиламмонийиодид 50 мг/л | 30 | 50 | 55 | 58 | 54 | 58 | 56 | 56 | 54 | 54 | 52 |
| | 50 | 24 | 24 | 30 | 30 | 32 | 26 | 29 | 30 | — | 31 |
| Клей 25 мг/л | 30 | 36 | 35 | 35 | 36 | 36 | 35 | 32 | 32 | 33 | 32 |
| | 50 | 14 | 13 | 13 | 13 | 17 | 14 | 15 | 16 | — | 16 |

эффект на электрокристаллизацию цинка оказывает тетрабутиламмоний, несколько меньший — диметилфенилбензиламмоний; тетраметиламмоний вообще не оказывает существенного влияния на поляризацию цинка.

По этим же причинам очень часто можно проследить постепенное изменение в структуре адсорбционных слоев, их постепенное уплотнение от более подвижных многослойных диффузионных слоев, зависящих от гидродинамических и других условий процесса [17], к более прочным плотным адсорбционным пленкам, препятствующим нормальному протеканию катодного процесса. Систематические наблюдения за характером и структурой осадка цинка показали, что вещества, вызывающие сильное торможение электродных реакций, в большинстве своем приводят к образованию на катоде гладкого, равномерного, мелкокристаллического осадка. Например, тетрабутиламмонийиодид оказался наиболее действенной присадкой. В его присутствии образуются отличные осадки цинка с весьма высокими антикоррозийными свойствами. Наоборот, камфора и октанол приводили к образованию ячеистого, сотовидного осадка [18]. О характере образующейся адсорбционной пленки может дать представление анализ поляризационных кривых цинка, полученных в присутствии поверхностно-активных веществ.

В данном случае мы можем предполагать образование адсорбционной пленки, равномерно распределенной по всей поверхности катода, так как в том случае, когда на поверхности катода нет сплошной пленки, ее скорость пассивирования превышает скорость роста кристаллов, металл откладывается неравномерно. В присутствии же испытанных поверхностно-активных веществ, адсорбирующихся на электродной поверхности, наблюдается образование гладких, ровных осадков.

Когда вводимые в электролит вещества образуют сплошную пленку на поверхности катода и имеет место активационный механизм проникновения ионов через пленку, обычно наблюдается низкий предельный ток, мало изменяющийся почти во всей области потенциалов, соответствующей устойчивому существованию адсорбционных слоев [8, 9].

В проведенных нами опытах появление подобного предельного тока не наблюдалось, ток непрерывно изменялся с изменением потенциала. Повидимому, действие пленки здесь имеет иной характер. Анализ данных показывает, что резкое увеличение катодной поляризации с введением в электролит поверхностно-активных веществ является следствием торможения самого акта разряда.

Как показали соответствующие расчеты, полученные результаты не находятся в согласии с уравнением химической поляризации, обязанной замедленному построению кристаллической решетки металла.

В координатах же $\Delta E$ — $\lg i$ были получены прямые, причем в присутствии тетрабутиламмоний-иона коэффициент $b$ находится в хорошем соответствии с теоретически вычисленным. В присутствии камфоры угол наклона прямой несколько меньше, повидимому, в связи с тем, что дей-

ствие ионов, несущих определенный заряд, и молекулярных веществ несколько различно (рис. 2).

Во всех представленных на графике случаях прямые $\Delta E = f(\lg i)$ значительно сдвинуты при наличии в электролите добавок в сторону более отрицательных потенциалов вследствие торможения электродного процесса. Таким образом зависимость $\Delta E$ от $i$ и в присутствии добавок охватывается уравнением замедленного разряда ионов цинка. В этом случае увеличение поляризации в присутствии поверхностно-активных веществ можно объяснить, исходя из основного уравнения А. Н. Фрумкина для замедленного разряда [13]:

$$i = kce^{-\frac{\alpha E}{RT}E} \cdot e^{-\frac{n-\alpha}{RT}F\psi_1}.$$

Адсорбция положительно заряженных ионов сдвигает $\psi_1$-потенциал в положительную сторону, вызывая общее торможение процесса. Так,

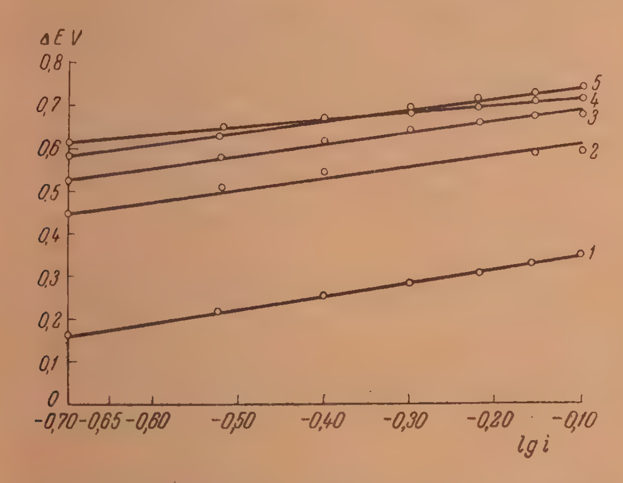



Рис. 3. Приложимость уравнения $\Delta E = a + b \lg i$ к катодной поляризации в растворе 0,2 *M* $CuSO_4$ + + 0,5 *M* $Na_4P_2O_7$. *1* — без добавок; *2* — с добавкой иодистого тетрабутиламмония — 12 мг/л; *3* — то же — 18 мг/л; *4* — то же — 36 мг/л; *5* — то же — 84 мг/л

например, введение в электролит тетрабутиламмонийиодида, желатины и других имеющих в исследуемых растворах положительный заряд добавок сопровождается резким увеличением поляризации. Примерно такой же характер носит действие добавки иодистого тетрабутиламмония на катодную поляризацию при осаждении меди из пирофосфатного электролита. Как видно из рис. 3, и в этом случае экспериментальные точки достаточно хорошо укладываются в уравнение $\Delta E = a + b \lg i$.

Характерно, что при добавлении иодистого тетрабутиламмония поляризация увеличивается так, что наклон логарифмической прямой практически не изменяется, как и при электроосаждении цинка. Это обстоятельство указывает на то, что торможение процесса идет за счет изменения $\psi_1$-потенциала.

Приведенные нами факты являются новым примером, показывающим, что при рассмотрении технически важных явлений нельзя пренебрегать адсорбционными процессами, которые наряду с процессами, происходящими внутри фаз, имеют решающее практическое значение.

## ВЫВОДЫ

1. Изучено влияние поверхностно-активных веществ на электродные потенциалы в отсутствие тока. Показано, что положение нулевой точки металла существенно влияет на изменение «равновесных» потенциалов во времени.

2. При исследовании действия поверхностно-активных веществ на электродную поляризацию показано, что подобные вещества оказывают весьма заметное торможение катодного процесса только при вполне определенном соотношении между устанавливающимся в условиях применения добавки электродным потенциалом и значением нулевой точки.

3. Анализ поляризационных кривых показывает, что зависимость $\Delta E = f(i)$ вполне удовлетворительно укладывается в уравнение замедленного разряда.

Уральский политехнический
институт им. С. М. Кирова
Свердловск

Поступила
28.III.1953

## ЛИТЕРАТУРА

1. А. Н. Фрумкин, Электрокапиллярные явления и электродные потенциалы, Одесса, 1919; Труды II конференции по коррозии металлов 1940; А. Н. Фрумкин, В. С. Багоцкий, З. Л. Иофа, Б. Н. Кабанов, Кинетика электродных процессов, изд. МГУ, 1952.
2. А. И. Левин, Е. А. Укше, С. В. Колеватова, ДАН, **87**, 97, 1952.
3. В. С. Колеватова, Диссертация, Свердловск, Уральский политехнический институт им. С. М. Кирова, 1952.
4. А. Н. Фрумкин, Адсорбция и окислительные процессы, Изд-во АН СССР, Москва, 1951.
5. С. Глесстон, Введение в электрохимию, Москва, ИИЛ, 1951, стр. 727.
6. А. И. Левин, Е. А. Укше, Н. С. Брылина, ДАН, **88**, 697, 1953.
7. М. А. Лошкарев и А. А. Крюкова, Журн. физ. химии, **26**, 737, 1952.
8. А. И. Левин, Рефераты докладов на Всесоюзном совещении по электрохимии, Изд-во, АН СССР, 1950.
9. В. А. Плесков, Н. Б. Миллер, Рефераты докладов на Всесоюзном совещании по электрохимии, Изд-во АН СССР, 1950, стр. 40.
10. А. И. Левин, А. В. Помосов, В. С. Колеватова, И. Е. Гуревич, Е. А. Укше и Г. Н. Рогаткина, Сборник, трудов УПИ, Свердловск, вып. 43, 1953.
11. А. Н. Фрумкин, Вестн. Моск. ун-та, № 9, 37, 1952.
12. А. И. Антропов, Журн. физ. химии, **25**, 1494, 1951.
13. Т. А. Крюкова, ДАН, **75**, 517, 1949; А. Н. Фрумкин и Г. М. Флорианович, ДАН, **80**, 907, 1951.
14. А. И. Левин и Е. А. Укше, ДАН, **89**, 1045, 1953.
15. А. Т. Ваграмян, Электроосаждение металлов, Изд-во АН СССР, 1950.
16. Г. М. Бахвалов, Журн. прикл. химии, **14**, 270, 1941.
17. А. И. Левин, А. В. Помосов, Труды Совещания по электрохимии, Изд-во АН СССР, 307, 1953.
18. А. И. Левин, В. С. Колеватова и С. Г. Мокрушин, Коллоидный журнал, **15**, 252, 1953.
19. Н. А. Плаксин и А. Н. Суворовская, Труды Моск. ин-та цветн. мет. и золота, № 22, 52, 1952.

---

# ОБ ОБРАЗОВАНИИ КОМПЛЕКСНЫХ БРОМИДОВ СЕРЕБРА В РАСТВОРАХ

*К. С. Ляликов и В. Н. Пискунова*

В одной из предыдущих работ [1] нами было установлено, что бромистое серебро может образовывать комплексные бромиды состава $MeAgBr_2$ и $MeAgBr_3$, где Me — одновалентный ион металла. В твердом состоянии первый из комплексных бромидов был выделен только для Cs, второй бромид был получен для Cs, Rb и $NH_4$. Ход кривых растворимости бромидов, например, щелочных металлов очень близок. Это заставляет предполагать, что во всех случаях образуются аналогичные комплексные соединения часто даже в близких концентрациях. Причиной того, что только немногие из комплексных бромидов могли быть получены в твердом состоянии, является, во-первых, недостаточная растворимость бромидов щелочных металлов, не позволяющая, например, для KBr получать (при 25°) концентрации больше чем 4,915 *M* на литр; во-вторых, легко можно допустить, что и растворимость комплексных бромидов разных металлов различна, почему для некоторых из них и не удается достичь тройную точку.

Часто возникает вопрос, какие комплексные бромиды и в каких количествах образуются при растворении бромистого серебра в растворах бромидов металлов первой группы (и аммония). Единственным методом для решения этих вопросов пока является только изучение растворимости бромистого серебра в растворах бромидов. Подобные исследования велись Гельвигом [2], С. В. Горбачевым [3], К. С. Ляликовым и В. Н. Пискуновой [4], Эрбером [5] и др. Проведенные до сих пор работы обладали тем недостатком, что в них не учитывались коэффициенты активности. Это делало результаты работы мало пригодными для каких бы то ни было расчетов. В настоящей работе мы стараемся избежать этой ошибки, учитывая известные коэффициенты активности и определяя неизвестные. К последним относятся коэффициенты активности комплексного бромида, которые до сих пор никем не были определены. Определение коэффициентов активности соединения, существующего только в сравнительно концентрированных растворах другой соли, представляет большие трудности Для этой цели нам пришлось разработать метод, несколько отличный от общепринятого.

Прежде чем приступать к определению коэффициентов активности комплексных бромидов в растворах, было необходимо установить состав комплексных соединений, образующихся при разных концентрациях.

В настоящее время единственным критерием для решения вопроса о составе образующегося соединения является нахождение такого уравнения образования его, при котором обеспечивается наибольшее постоянство константы равновесия. Но уверенный расчет константы равновесия возможен только в том случае, если известны все коэффициенты активности. Для того чтобы найти константу, когда коэффициенты активности еще не определены, мы проводили две серии определений растворимости бромистого серебра в растворимых бромидах. В первой ионная сила растворов изменялась с концентрацией бромида, во второй серии определения проводились в присутствии индифферентной соли (нитрата), которая бралась в переменных концентрациях, подбираемых так, чтобы ионная сила

раствора оставалась постоянной. В последнем случае можно считать, что все коэффициенты активности остаются постоянными, и отклонения от постоянства константы равновесия мы можем приписывать только изменению состава образующегося комплексного соединения.

Подобные параллельные определения были проведены для растворимости бромистого серебра в растворах бромистого калия и бромистого аммония. В сериях опытов с постоянной ионной силой растворов добавлялся азотнокислый натрий, который брался в таких количествах, чтобы ионная сила раствора всегда равнялась 5 моль/л.

Таблица 1

**Растворимость AgBr в растворах $NH_4Br$ при переменной ионной силе**

| Концентрация $NH_4Br$ в моль/л | Растворимость AgBr в моль/л |
|---|---|
| 0,1 | 0,000004 |
| 0,198 | 0,000011 |
| 0,294 | 0,000020 |
| 0,384 | 0,000039 |
| 0,794 | 0,000196 |
| 1,420 | 0,00114 |
| 2,773 | 0,0133 |
| 4,909 | 0,152 |
| 6,440 | 0,427 |

Табиица 2

**Растворимость AgBr в растворах $NH_4Br$ при постоянной ионной силе раствора, равной 5 молям на литр**

| Концентрация $NH_4Br$ в моль/л | Растворимость AgBr в моль/л |
|---|---|
| 0,1 | 0,000005 |
| 0,196 | 0,00002 |
| 0,289 | 0,000038 |
| 0,370 | 0,000075 |
| 0,788 | 0,000375 |
| 1,561 | 0,00244 |
| 2,712 | 0,0153 |

Таблица 3

**Растворимость AgBr в растворах KBr при переменной ионной силе**

| Концентрация в моль/л | Растворимость в моль/л |
|---|---|
| 0,099 | 0,000006 |
| 0,198 | 0,000011 |
| 0,385 | 0,000039 |
| 0,784 | 0,00020 |
| 1,434 | 0,00104 |
| 2,79 | 0,0128 |
| 4,915 | 0,132 |

Таблица 4

**Растворимость AgBr в растворах KBr при постоянной ионной силе раствора, равной 5 молям на литр**

| Концентрация в моль/л | Растворимость в моль/л |
|---|---|
| 0,099 | 0,000006 |
| 0,197 | 0,000016 |
| 0,377 | 0,000058 |
| 0,775 | 0,00031 |
| 1,57 | 0,00195 |
| 2,78 | 0,0130 |

Если мы напишем в общем виде уравнение образования комплексного иона из простых ионов

$$m\mathrm{Ag}^{\cdot} + n\mathrm{Br}' \rightleftarrows \mathrm{Ag}_m\mathrm{Br}_n^{-(n-m)},$$

то константа равновесия будет равна

$$K_{\mathrm{Ag}_m\mathrm{Br}_n^{-(n-m)}} = \frac{\gamma_{\mathrm{Ag}_m\mathrm{Br}_n^{-(n-m)}}[\mathrm{Ag}_m\mathrm{Br}_n^{-(n-m)}]}{\gamma^m_{\mathrm{Ag}^{\cdot}}[\mathrm{Ag}']^m\gamma^n_{\mathrm{Br}'}[\mathrm{Br}']^n}.$$

Учитывая, что бромистое серебро всегда присутствует в избытке, можно сделать подстановку

$$Ag^{\cdot} + Br' \rightleftarrows AgBr;$$

$$K_{AgBr} = \gamma_{Ag^{\cdot}} [Ag^{\cdot}] \gamma_{Br'} [Br'];$$

$$\gamma_{Ag} [Ag^{\cdot}] = \frac{K_{AgBr}}{\gamma_{Br} [Br']};$$

$$K_{Ag_mBr_n^{-(n-m)}} = \frac{\gamma_{Ag_mBr_n^{-(n-m)}} [Ag_mBr_n^{-(n-m)}]}{K_{AgBr}^m \gamma_{Br'}^{n-m} [Br']^{n-m}}.$$

Логарифмируя это уравнение, получаем

$$\lg K_{Ag_mBr_n^{-(n-m)}} + m \lg K_{AgBr} + (n-m) \lg \gamma_{Br'} + (n-m) \lg [Br'] -$$
$$- \lg \gamma_{Ag_mBr_n^{-(n-m)}} = \lg [Ag_mBr_n^{-(n-m)}].$$

При постоянной ионной силе все коэффициенты активности $\gamma$ остаются постоянными. Если мы сумму всех постоянных величин обозначим через $c$, то уравнение приобретает следующий вид:

$$\lg [Ag_mBr_n^{-(n-m)}] = c + (n-m) \lg [Br'].$$

Мы видим, что если зависимость растворимости бромистого серебра выразить в логарифмическом масштабе, то при постоянной ионной силе растворов в случае образования одного комплексного соединения зависимость между растворимостью бромистого серебра и концентрацией иона брома будет линейная, и тангенс угла наклона прямой будет равен разности между коэффициентами, с которыми входят в уравнение ионы серебра и брома. Обычно принимают, что $m = 1$; но не следует забывать, что из анализа кривой растворимости этот вывод не вытекает и, хотя допущение $m = 1$ является наиболее правдоподобным, нельзя отрицать права принимать в некоторых случаях $m = 2$, как это делает Эрбер, анализируя кривую растворимости бромистого серебра в концентрированных растворах бромистоводородной кислоты.

Из вышесказанного вытекает, что наиболее наглядным является построение кривых растворимости в логарифмическом масштабе. На рис. 1 и 2 даны кривые растворимости бромистого серебра в бромистом аммонии и бромистом калии попарно, как в чистых растворах бромидов, так и в растворах с постоянной ионной силой. Из рассмотрения кривых рис 1 и 2 мы можем сделать следующие выводы. 1) Влияние концентрации бромистого аммония и бромистого калия на растворимость бромистого серебра почти одинаково. 2) Кривые растворимости при постоянной ионной силе раствора, построенные в логарифмическом масштабе, больше приближаются к прямой, чем при переменной ионной силе. Тем не менее и в этом случае при концентрациях иона брома, превышающих 1 моль/л, тангенс угла наклона кривых начинает возрастать. Это несомненно указывает на какие-то изменения в составе образующегося комплексного соединения. 3) В интервале концентраций иона брома от 0,2 до 1,0 моль/л градиент кривых растворимости при постоянной ионной силе можно считать равным двум. Следовательно, для этой области концентраций следует допустить преобладание комплексного иона $AgBr_6''$ или $Ag_2Br_4''$, $Ag_3Br_5''$ и т. д. Первый из возможных ионов соответствует составу солей, полученных в твердом состоянии; соли, соответствующие всем остальным ионам, не

только не были получены в твердом виде, но и вообще представляются неправдоподобными с точки зрения теории комплексных соединений. Мы считаем, что преобладающим ионом в интервале концентраций Br′ от 0,2 до 1,0 моля является ион $AgBr_3''$. Для меньших концентраций можно допустить образование и иона $AgBr_2'$, для больших концентраций, когда градиент кривой растворимости приближается к четырем (мы наблюдали для случая бромистого аммония 3,5; Эрбер для бромистоводородной кислоты 3,9), можно допустить, как это делает Эрбер, образование иона $Ag_2Br_6''''$. Этот вопрос требует дальнейшего изучения.

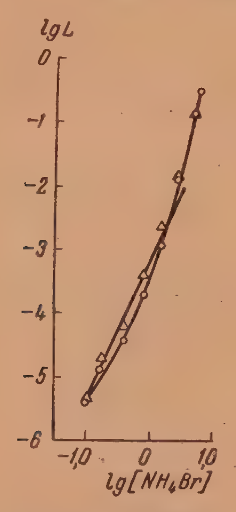



Рис. 1. Кривые растворимости бромистого серебра в бромистом аммонии. △ — при постоянном и ○ — при переменном значении μ

Рис. 2. Кривые растворимости бромистого серебра в бромистом калии. △ — при постоянном и ○ — при переменном значении μ

Пока нас для практических потребностей теории фотографических процессов удовлетворяет знание состава комплексного иона, образующегося в растворе для концентраций иона брома, не превосходящих 1,0 моль.

После того как был установлен состав комплексного иона, образующегося в интересующем нас интервале концентраций иона брома, можно было приступить к определению коэффициентов активности этого комплексного иона. Так как изучаемый ион существует только при сравнительно больших концентрациях иона брома и почти нацело диссоциирует при малых концентрациях иона брома, применение в этом случае обычных методов определения коэффициентов активности невозможно. Поэтому мы применили следующий метод.

Были определены растворимости бромистого серебра в растворах бромида одной и той же концентрации, но содержащих различные количества азотнокислого натрия и поэтому обладающих различной ионной силой. Наблюдающееся при этом изменение растворимости обусловлено только изменением активности ионов, участвующих в реакции. Так как прежде всего должны быть определены коэффициенты активности комплексных солей в целом, будем писать уравнение реакции между молекулами, а не ионами:

$$\begin{array}{l} AgBr_{\text{тв}} \\ \downarrow\uparrow \\ AgBr_{\text{раств}} + 2KBr \leftrightarrows K_2AgBr_3. \end{array}$$

Константа равновесия этой реакции будет

$$K = \frac{a_{K_2AgBr_3}}{a_{AgBr_{раств}} a^2_{KBr}}.$$

Так как $a_{AgBr_{раств}} = \text{const}$ из-за присутствия избытка $AgBr_{тв}$, можно ввести $a_{AgBr_{раств}}$ в константу

$$K' = \frac{K}{a_{AgBr_{раств}}} = \frac{a_{K_2AgBr_3}}{a^2_{KBr}} = \frac{[K_2AgBr_3]\,\gamma_{K_2AgBr_3}}{a^2_{KBr}}.$$

Из указанных выше опытных данных, зная коэффициенты активности бромистого калия (или аммония), можно вычислить вспомогательную константу $K''$

$$K'' = \frac{[K_2AgBr_3]}{a^2_{KBr}}.$$

Искомые коэффициенты активности комплексного соединения мы находим, деля $K'$ на $K''$,

$$\frac{K'}{K''} = \gamma_{K_2AgBr_3}.$$

Таким образом задача сводится к нахождению $K'$. Для этого, как обычно мы пользуемся тем, что при ионной силе $\mu = 0$ $K' = K''$. В отличие от обычных методов определения коэффициентов активности, в нашем случае минимальным значением $\mu$ является 0,4 $M$ (или 0,2 $M$). Поэтому экстраполяция делается значительно менее точной.

Этот метод определения коэффициентов активности отличается от общепринятого для малорастворимых солей тем, что в нашем случае количество находящейся в растворе комплексной соли зависит не только от ионной силы раствора, но и от активности второго вещества, принимающего участие в реакции растворимого бромида ($KBr$ или $NH_4Br$). Поэтому нам и приходится изучать не изменение концентрации труднорастворимой соли с изменением ионной силы раствора, а изменение константы равновесия $K'' = \frac{[K_2AgBr_3]}{a^2_{KBr}}$, которую можно рассматривать как концентрацию изучаемой соли, исправленную путем деления на активность растворимого бромида. Поэтому нам казалось совершенно правильным применять тот же метод экстраполяции, который применяется для нахождения растворимости труднорастворимой соли при $\mu = 0$.

В соответствии с этим допущением строились кривые зависимости $\frac{1}{K''}$ от $\sqrt[3]{\mu}$ и $\lg \frac{1}{K''}$ от $\sqrt[3]{\mu}$. Первая кривая оказалась совершенно не похожей на прямую. Точки второй кривой почти точно ложатся на прямую, поэтому значение $\frac{1}{K''}$ при $\mu = 0$ и находилось по этой кривой. Экстраполяция, произведенная в этом случае, дала $K' = 2{,}84 \cdot 10^{-7}$. По этому значению и были вычислены коэффициенты активности. В табл. 5 приводятся все числовые величины, использованные для нахождения $K''$ для случая образования калийной комплексной соли.

По найденному из этих данных значению $K'$ были вычислены значения для коэффициента активности (табл. 6).

Полученные таким образом коэффициенты активности были использованы для вычисления констант равновесия в приведенных выше опытах (табл. 7).

Таблица 5

**Числовые величины, использованные для нахождения $K'$ для калийной соли**

| $\mu$ | $[K_2AgBr_3]$ | $\gamma_{KBr}$ | $a_{KBr}$ | $a^2_{KBr}$ | $K''\cdot 10^7$ | $\sqrt[3]{\mu}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 0,4 | 0,000037 | 0,679 | 0,272 | 0,738 | 5,02 | 0,72 |
| 0,6 | 0,000044 | 0,650 | 0,260 | 0,676 | 6,51 | 0,84 |
| 0,8 | 0,000045 | 0,635 | 0,254 | 0,645 | 6,97 | 0,93 |
| 1,2 | 0,000047 | 0,616 | 0,246 | 0,607 | 7,74 | 1,06 |
| 2,0 | 0,000055 | 0,602 | 0,241 | 0,580 | 9,49 | 1,26 |
| 2,8 | 0,000058 | 0,602 | 0,241 | 0,580 | 10,0 | 1,41 |

Таблица 6

**Коэффициенты активности комплексной соли калия**

| $\mu$ | 0,4 | 0,6 | 0,8 | 1,2 | 2,0 | 2,8 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $\gamma_{K_2AgBr_3}$ | 0,537 | 0,446 | 0,407 | 0,352 | 0,299 | 0,284 |

Таблица 7

**Константы равновесия при образовании комплексной калийной соли**

| $[KBr]$ | $[K_2AgBr_3]$ | $K = \frac{[K_2AgBr_3]}{[KBr]^2}\cdot 10^4$ | $K = \frac{a_{K_2AgBr_3}}{a^2_{KBr}}\cdot 10^4$ |
|---|---|---|---|
| 0,099 | 0,000006 | 6,12 | 7,78 |
| 0,198 | 0,000011 | 2,81 | 3,34 |
| 0,385 | 0,000039 | 2,63 | 3,18 |
| 0,784 | 0,00020 | 3,25 | 3,52 |
| 1,434 | 0,00104 | 5,06 | 4,24 |
| 2,790 | 0,0128 | 16,4 | 12,7 |

Мы видим, что даже при учете коэффициентов активности константа остается более или менее постоянной только для средних концентраций бромистого калия. Это можно рассматривать как дополнительное подтверждение того, что и при малых, и при больших концентрациях бромистого калия образуются и другие комплексные соединения, кроме учитываемого нами $K_2AgBr_3$. Очевидно, что мы можем ожидать улучшения постоянства константы равновесия только для той области концентраций бромистого калия, для которой кривая растворимости, построенная в логарифмическом масштабе, оказывается прямой.

Аналогичные расчеты были проведены и для аммонийного комплексного соединения. В табл. 8 приводятся все числовые значения, использованные для вычисления $K''$. Так как хронологически эти определения были проведены раньше приведенных выше, в этом случае мы применили менее удобную концентрацию бромида аммония, равную 0,2 $M$. Ионные силы раствора были взяты в слишком большом интервале, так что для дальнейших расчетов оказалось удобным применить данные только первых 3—4 определений.

Таблица 8

**Числовые величины, использованные для нахождения константы $K'$ для аммонийной соли**

| $\mu$ | $[(NH_4)_2AgBr_3]$ | $\gamma_{NH_4Br}$ | $a_{NH_4Br}$ | $a^2_{NH_4Br}$ | $K''\cdot 10^8$ | $\sqrt[3]{\mu}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 0,2 | 0,000011 | 0,68 | 0,136 | 0,0185 | 5,95 | 0,558 |
| 1 | 0,0000145 | 0,57 | 0,114 | 0,0133 | 11,12 | 1,000 |
| 2 | 0,0000150 | 0,54 | 0,108 | 0,0117 | 12,86 | 1,26 |
| 4 | 0,0000170 | 0,56 | 0,112 | 0,0125 | 13,55 | 1,59 |
| 5 | 0,0000200 | (0,58) | 0,116 | 0,0135 | 14,9 | |
| 6 | 0,0000205 | (0,60) | 0,120 | 0,0144 | 14,2 | |

Из этих данных интерполяцией $\lg'\frac{1}{K''}$ по $\sqrt[3]{\mu}$ находится значение $K' = 3{,}69\cdot 10^{-8}$. По этому $K'$ вычисляются следующие значения коэффициента активности комплексной соли (табл. 9).

Таблица 9

**Коэффициенты активности комплексной соли аммония**

| $\mu$ | 0,2 | 1 | 2 | 4 |
|---|---|---|---|---|
| $\gamma_{(NH_4)_2AgBr}$ | 0,612 | 0,326 | 0,283 | 0,269 |

Полученные таким образом коэффициенты активности были использованы для вычисления констант равновесия в вышеприведенных опытах (табл. 10).

Таблица 10

**Константы равновесия при образовании комплексной аммонийной соли**

| $[NH_4Br]$ | $[(NH_4)_2AgBr_3]$ | $K = \frac{[(NH_4)_2AgBr_3]}{[NH_4Br]^2}\cdot 10^4$ | $K = \frac{a_{(NH_4)_2AgBr_3}}{a^2_{NH_4Br}}\cdot 10^4$ |
|---|---|---|---|
| 0,198 | 0,000011 | 2,81 | 3,76 |
| 0,384 | 0,000039 | 2,64 | 3,33 |
| 0,794 | 0,000196 | 3,11 | 3,48 |
| 1,420 | 0,00114 | 5,65 | 5,61 |
| 2,773 | 0,0133 | 17,3 | 13,2 |

Как и в случае калийной соли, учет коэффициентов активности только в некотором интервале концентраций $NH_4Br$ делает константу более постоянной.

При некоторых расчетах необходимо знать коэффициенты активности комплексного иона $AgBr_3''$. Полученные данные позволяют их вычислить. Как обычно, эти расчеты основываются на допущении, что активности $K^{\cdot}$ и $Cl'$ в растворах хлористого калия равны во всем интервале концентраций. Это позволяет вычислить в отдельности активности ионов калия

и хлора, а затем, опираясь на эти данные, и активности всех остальных ионов. Вычисление активности комплексных ионов было произведено по формуле

$$\gamma_{AgBr_3''} = \frac{\gamma^3_{Me_2AgBr_3}}{\gamma^2_{Me^{\cdot}}}.$$

В табл. 11 приводятся результаты этих расчетов.

Таблица 11

**Коэффициенты активности комплексного иона $AgBr_3''$ в калийной и аммонийной соли**

| $\mu$ | 0,2 | 0,3 | 0,5 | 0,7 | 1,0 | 2,0 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $\gamma_{AgBr_3''}$ для калийной соли | 0,555 | 0,452 | 0,256 | 0,189 | 0,138 | 0,077 |
| $\gamma_{AgBr_3''}$ для аммонийной соли . . . . . . . . . . | 0,555 | 0,422 | 0,279 | 0,184 | 0,128 | |

Как и следовало ожидать, коэффициенты активности достаточно близки. Ход кривых зависимости коэффициента активности от ионной силы раствора близок к типичному ходу зависимости активности двухвалентного иона от ионной силы.

## ВЫВОДЫ

1. Установлен состав комплексного иона $AgBr_3''$, образующегося преимущественно при растворении бромистого серебра в растворах бромистого калия и бромистого аммония.

2. Определены коэффициенты активности комплексных солей $K_2AgBr_3$ и $(NH_4)_2AgBr_3$ и иона $AgBr_3''$.

3. Определены константы равновесия в уравнениях образования комплексных бромидов серебра $K_2AgBr_3$ и $(NH_4)_2AgBr_3$.

Поступила
4.IV.1953

## ЛИТЕРАТУРА

1. К. С. Ляликов, ДАН, 65, 171, 1949.
2. Hellvig, Zs. anorg. Chem., 25, 183, 1900.
3. С. В. Горбачев, Журн. общ. химии, 4, 1327, 1934.
4. К. С. Ляликов и В. Н. Пискунова, Acta phys.-chim. URSS, 4, 325, 1936.
5. W. Erber, Zs. anorg. allg. Chem., 248, 36, 1941.

# ВЛИЯНИЕ ИОНОВ КАЛИЯ НА ПРОЦЕСС ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ МЕДИ

*С. В. Горбачев и Р. М. Васенин*

Влияние посторонних ионов на процессы при электроосаждении металлов впервые систематически было исследовано в работах Н. А. Изгарышева [1], в которых было показано, что добавки посторонних ионов оказывают огромное влияние на весь ход электродного процесса, снижая или увеличивая поляризацию, причем масштаб влияния ионов в зависимости от условий эксперимента и природы иона измеряется десятками, а в некоторых случаях сотнями милливольт. В дальнейшем этот эффект — эффект влияния посторонних ионов на электродные процессы при электроосаждении металлов, который по праву может быть назван эффектом Н. А. Изгарышева,— был предметом исследования как самого Н. А. Изгарышева [2], так и других исследователей [3]. Кроме того, Н. А. Изгарышеву принадлежит заслуга исследования влияния посторонних ионов не только на процессы электроосаждения металлов, но и на электродные процессы [4] и химические реакции вообще [5].

Используемые в настоящее время в практике гальваностегии добавки можно условно разделить на три группы [6] как по природе, так в основном и по механизму их действия: 1) коллоиды, 2) поверхностно-активные вещества и 3) неорганические соли, распадающиеся в растворе на ионы, т. е. катионы и анионы. Влияние добавок первой группы таких, как клей, желатина и др., хорошо объясняется теорией комплексообразования, впервые предложенной Н. А. Изгарышевым [7] и проверенной в дальнейшем экспериментальными работами других исследователей [8]. Механизм влияния добавок второй группы обычно и не без основания объясняется адсорбционной теорией, в разработке которой большую роль сыграли работы советских исследователей [9] и особенно работы А. Т. Ваграмяна [10], М. А. Лошкарева и А. А. Крюковой [11]. На механизм влияния посторонних ионов в настоящее время еще нет единой точки зрения, хотя некоторые соображения относительно их действия высказывались Н. А. Изгарышевым, предложившим гидратационный механизм влияния ионов [1], и другими авторами [12], которые склоняются к адсорбционной теории.

Поскольку эффект влияния посторонних ионов измеряется десятками и сотнями милливольт, он должен иметь большое практическое значение и поэтому заслуживает самого серьезного внимания и дальнейших экспериментальных работ, так как использование этого эффекта может служить методом, при помощи которого возможно решение ряда вопросов, интересных не только с практической, но и с теоретической точки зрения. Это тем более необходимо, что механизм влияния ионов, частиц менее сложных, нежели молекулы органических веществ, может быть выяснен, вероятно, гораздо легче, чем механизм влияния молекулярных веществ, а это, в свою очередь, может послужить основой и для раскрытия механизма влияния сложных молекулярных добавок, так как констатирование факта адсорбции последних на поверхности электрода еще не дает ответа на вопрос о причинах неодинакового влияния их на электродные процессы.

Целью настоящей работы является исследование влияния иона калия на катодный процесс при электроосаждении меди из сернокислых растворов.

## МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЙ

Для исследований механизма влияния посторонних катионов на процесс электроосаждения меди нами был выбран метод температурного влияния, предложенный С. В. Горбачевым [13] и проверенный в работах С. В. Горбачева с сотрудниками [14, 15].

В настоящем исследовании нами применялась в основном та же методика измерений, что и в предыдущей работе [16]. Некоторые изменения были внесены лишь в конструкцию катода, так как опыты с добавками сернокислых солей калия и других щелочных металлов показали, что конвекция, возникающая в случае электролиза с добавками при высоких температурах, сильно снижает воспроизводимость измерений. Для того чтобы исключить влияние конвекции при высоких температурах, на торцевый электрод [16] надевался экран, представлявший стеклянную трубочку, довольно плотно прилегающую к стенкам стеклянной оболочки электрода (рис. 1), но все же оставлявшую зазор между экраном и электродом для выхода воздуха при погружении катода в раствор. Необходимо отметить, что подобным образом мы несколько

Рис. 1. *1*.—пробка, *2*—электрод, *3* —экран

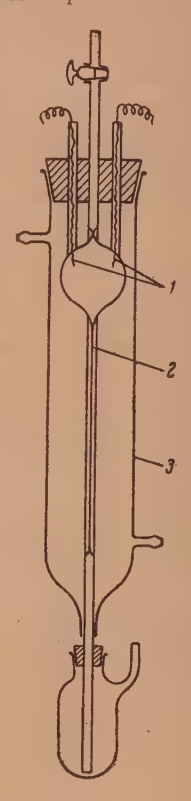



Рис. 2. *1*—Pt—электроды, *2* —капилляр, *3* — рубашка

искажаем естественный ход процесса, и основной причиной, заставившей нас применять электрод с экраном, было достижение удовлетворительной воспроизводимости измерений. Действительно, при измерениях с экранированным катодом при высоких температурах воспроизводимость была хорошей, причем при низких температурах поляризационные кривые были таким же, как и снятые с катодом без экрана.

Для того чтобы иметь ясную картину изменений в объеме раствора, производимую введением посторонних солей в электролит, нами исследовалась также температурная зависимость вязкости и электропроводности исследуемых растворов в приборе, схема которого дана на рис. 2. Прибор представляет собой обычный вискозиметр с термостатирующей рубашкой, в шарик которого впаяны два платиновых электрода, платинированных обычным способом. Капилляр вискозиметра имеет длину $l = 100$ мм и диаметр $d = 0{,}6$ мм. Время истечения чистой перегнанной воды составляло при 25° С 255 сек. Поскольку при измерениях вязкости и электропроводности мы интересовались определением их температурной зависимости, т. е. энергией активации вязкого потока и электропроводности, точность измерений была примерно 1—2%. Были исследованы растворы с содержанием $CuSO_4$, равным 0,1 $m$, и концентрацией добавки $K_2SO_4$ от 0,1 до 0,5 $m$ ($m$ — моляльность).

## РЕЗУЛЬТАТ ОПЫТА

Были получены поляризационные кривые при температурах 20—70°, а в некоторых случаях 20—80°, для растворов с различными концентрациями добавки $K_2SO_4$, которые представлены на рис. 3—7. В общем случае поляризационные кривые состоят из трех отдельных участков: участка до предельного тока, где происходит преимущественное выделение меди, горизонтального участка предельного тока, в котором процесс полностью лимитируется диффузией ионов меди в объеме или через приэлектродный слой, и третьего участка с резким возрастанием плотности

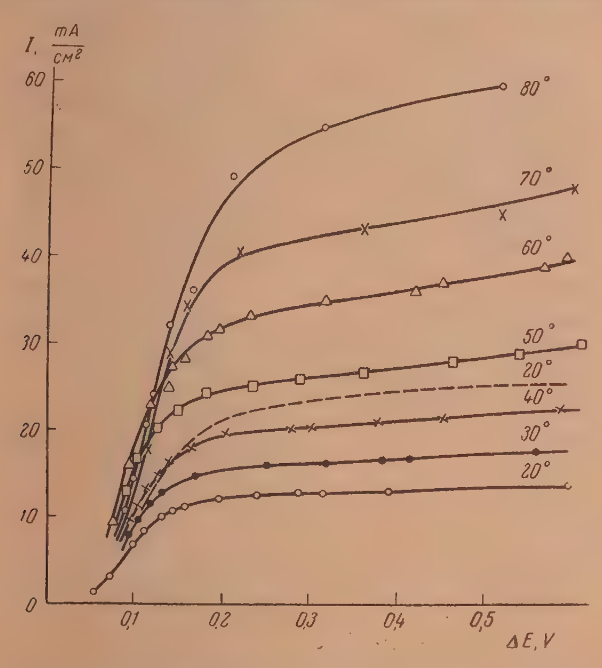



**Рис. 3. Зависимость плотности тока от поляризации электрода в растворе 0,1 $m$ $CuSO_4$ + 0,1 $m K_2SO_4$**

тока в интервале 600—700 mV, связанного с выделением водорода. Третий участок, почти невоспроизводимый, нами не исследовался.

При рассмотрении рис. 3—7 ясно видно, что при повышении температуры поляризация в общем снижается для всех растворов, за исключением растворов с малыми концентрациями добавки, у которых при температурах 70—80° поляризация несколько выше (рис. 3) поляризации при температуре 60° или совпадает с последней, особенно при низких потенциалах (рис. 4). Кроме того, при повышении температуры значительно повышается предельный ток. Нужно отметить, что предельный ток уже при концентрации добавки 0,1 $m$ снижается по сравнению с предельным током для раствора 0,1 $m$ $CuSO_4$ без добавки на 40—50% и сохраняет примерно постоянное значение при одной и той же температуре для всех остальных растворов. На рис. 3 пунктиром проведена поляризационная кривая, соответствующая чистому раствору $CuSO_4$ без добавки при температуре 20°.

На рис. 5 приведены (пунктирными линиями) две поляризационные кривые при температурах 60—70°, полученные с катодом без экрана. В подобных условиях стрелка гальванометра при постоянном положении движка реостата совершала апериодические колебания, причем потенциал электрода также изменялся и не сохранял постоянного значения: при уменьшении тока он возрастал, при увеличении же уменьшался, что сов

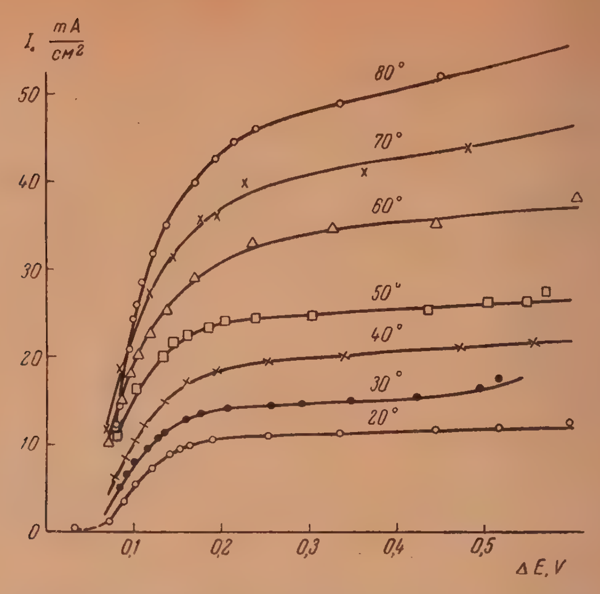



Рис. 4. Зависимость плотности тока от поляризации электрода в растворе $0,1m$ $CuSO_4 + 0,2\,m$ $K_2SO_4$

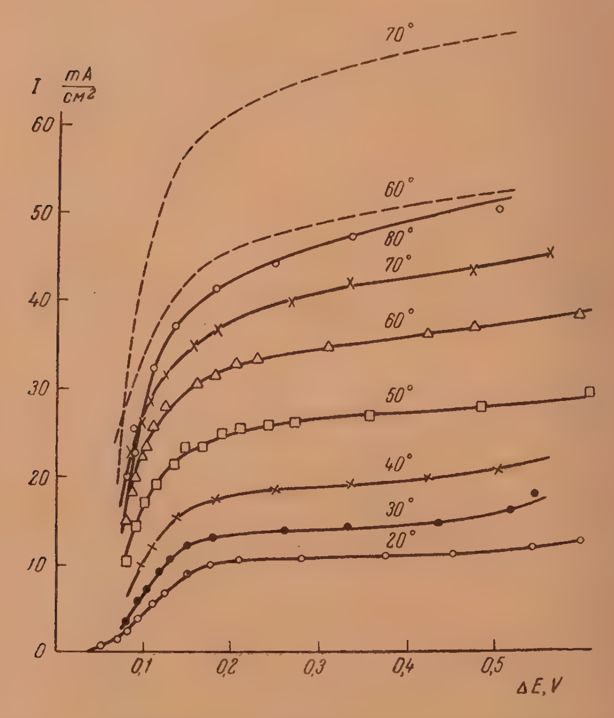



Рис. 5. Зависимость плотности тока от поляризации электрода в растворе $0,1\,m$ $CuSO_4 + 0,3\,m$ $K_2SO_4$

местимо с предположением о конвекционной природе колебаний. Конвекционные потоки возникают в основном в результате изменения (уменьшения) плотности раствора в приэлектродном слое, вследствие обеднения последнего ионами меди, что ведет к всплыванию обедненного слоя и замене его новой порцией раствора с большей концентрацией ионов меди. Подобный процесс особенно сильно должен проявляться в растворах с малой вязкостью, т. е. при высоких температурах и в растворах с добавками посторонних ионов, изменяющих число переноса осаждаемого металла, что в действительности и наблюдалось.

Во всех исследованных случаях на поляризационных кривых в области малых плотностей тока, т. е. в начале подъема кривой $I-\Delta E$, наблюдались перегибы, подобные тем, которые наблюдали Т. Эрдей-Груц и М. Фольмер [17] при осаждении серебра и висмута на платиновом и танталовом электродах, или своеобразные пики потенциала, которые, как было показано А. Г. Самарцевым и К. С. Евстропьевым

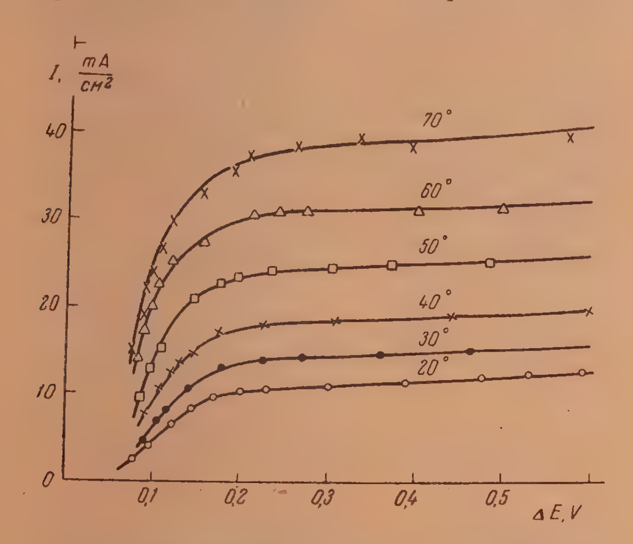



Рис. 6. Зависимость плотности тока от поляризации электрода в растворе 0,1 $m$ $CuSO_4$ + 0,4 $m$ $K_2SO_4$

[18], связаны, вероятно, с задержкой образования первых кристаллических зародышей на поверхности электрода. Этот эффект, показанный на рис. 7, при температуре 20° проявлялся обычно следующим образом: в начале электролиза до плотности 1—1,5 mA/см² катодный потенциал возрастал до 60—120 mV в зависимости от температуры, и далее при незначительном увеличении тока небольшим сдвигом движка реостата сила тока самопроизвольно увеличивалась, после чего зависимость между $I$ и $\Delta E$ становилась плавной. Поскольку пики потенциала или эффект А. Г. Самарцева в наших условиях воспроизводились плохо, все поляризационные кривые в дальнейшем исследовались, начиная с плавного хода кривой. Нужно отметить, что в результате невоспроизводимости эффекта А. Г. Самарцева в наших условиях начальный ход поляризационных кривых от опыта к опыту различался для одной и той же температуры примерно на 10—20 mV, поэтому для каждой температуры производилось по три отдельных измерения, из которых средняя кривая наносилась на график.

Зависимость потенциала электрода от температуры при постоянной плотности тока, равной 12 mA/см² для растворов с различными концентрациями добавки $K_2SO_4$, дана на рис. 8, из которого следует, что если для раствора с концентрацией $K_2SO_4$, равной 0,1 $m$, температурный коэффициент поляризации $(\partial E/\partial T)_{I=\text{const}}$ проходит через нуль и затем принимает положительное значение, как это уже было показано при исследовании поляризации при осаждении меди в отсутствие добавок [16], то при больших концентрациях добавок $(\partial E/\partial T)_{I=\text{const}}$ имеет только отрицательное значение.

Исследование зависимости потенциала от температуры не может дать ясной картины о влиянии температуры на скорость электролиза, так как сама по себе величина потенциала является одним из условий, опреде-

ляющих плотность тока. Более важной поэтому является связь меж[...] плотностью тока и температурой при постоянном потенциале. Пр[...] низких потенциалах зависимость $I$ от $t$ проходит через максимум д[...]

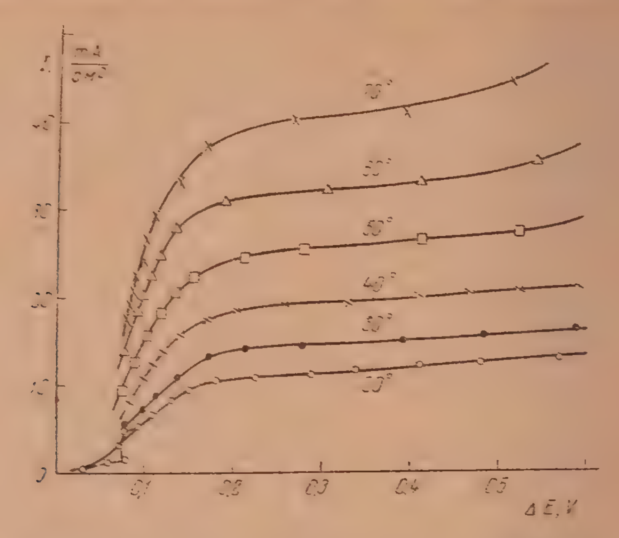



Рис. 7. Зависимость плотности тока от поляризации электрода в растворе 0,1 $m$ $CuSO_4$ + 0,5 $m$ $K_2SO_4$

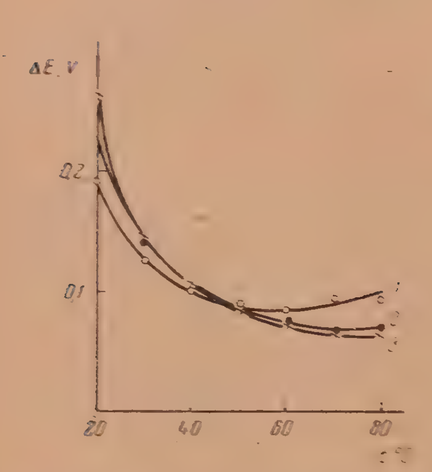



Рис. 8. Зависимость поляризации электрода от температуры при постоянной плотности тока $I$ = = 12 mA/cm². 1 — 0,1 $m$; 2 — 0,2 $m$; 3 — 0,3 $m$ $K_2SO_4$

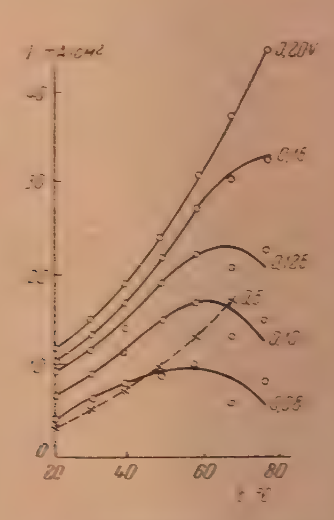



Рис. 9. Зависимость плотности тока от температуры при постоянной поляризации

раствора с концентрацией $K_2SO_4$, равной 0,1 $m$ (рис. 9), причем подоб[...] характер зависимости $I$ от $t$ сохраняется до концентрации 0,4 $m$ $K_2$[...] и лишь в растворе с концентрацией добавки, равной 0,5 $m$ $K_2SO_4$, за[...]висимость плотности тока от температуры принимает монотонный хара[ктер] для всех потенциалов (рис. 9, пунктирная кривая). В общем зависим[ость] плотности тока от температуры показывает плавный переход кри[...]

$I = f(t)$ с максимумом к кривым без максимума при постоянной концентрации добавки с увеличением потенциала и при постоянном потенциале с увеличением концентрации добавки, что указывает на то, что в некоторых условиях электролиза лимитирующим процессом является процесс зарождения кристаллических зародышей, т. е. фазовая поляризация, как это уже было показано в предыдущих сообщениях [14, 16].

Точно определить характер поляризации и, следовательно, природу самой замедленной стадии электродного процесса можно, прослеживая

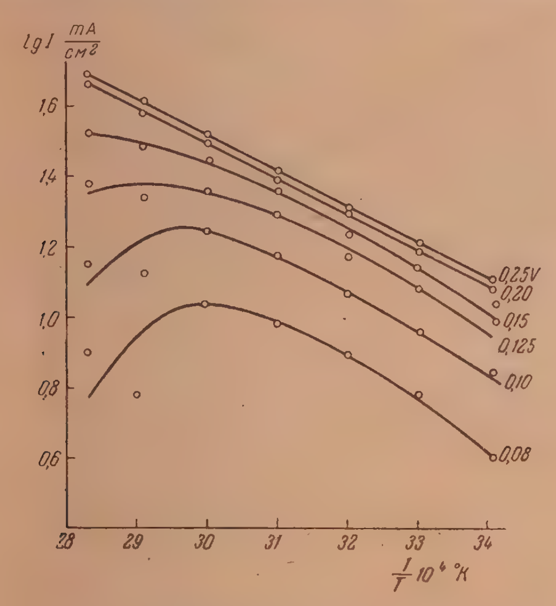



Рис. 10. Зависимость $\lg I$ от $1/T$ для раствора $0,1m\ CuSO_4 + 0,1m\ K_2SO_4$

зависимость $\lg I$ от $1/T$. Действительно, как показывают рис. 10—14, фазовая поляризация имеет место в широком диапазоне поляризаций и концентраций добавки $K_2SO_4$. В работах Н. П. Жука и А. В. Измайлова [15] было показано, что в зависимости от условий электролиза и природы осаждаемого металла характер поляризации может быть различным, причем было обнаружено, что с увеличением потенциала химическая поляризация, имеющая эффективную энергию активации, порядка 8000 кал/моль и более, плавно переходит в концентрационную с эффективной энергией активации, равной энергии активации вязкого потока, обычно порядка 3000—4000 кал/моль. Влияние потенциала на эффективную энергию активации химической поляризации было проверено на обширном экспериментальном материале и на различных электрохимических объектах и получило теоретическое обоснование [19].

В настоящей работе нами впервые обнаружена связь между фазовой и другими видами поляризации. Действительно, фазовая поляризация, которая наиболее отчетливо проявляется при низких потенциалах, лимитирует процесс вплоть до потенциалов 0,15 V для всех растворов, исключая раствор с добавкой 0,5 $m$ $K_2SO_4$, где при указанных условиях является химическая поляризация, и раствор с добавкой 0,4 $m$ $K_2SO_4$, где по существу лимитирующей является или концентрационная или химическая поляризация, а фазовая поляризация проявляется только до потенциала 0,125 V. При более высоких потенциалах как фазовая поляризация (в растворах с концентрацией добавки 0,1—0,4 $m$), так и хи-

мическая (в растворе с концентрацией 0,5 $m$ $K_2SO_4$) (рис. 15, кривая 1) переходят в концентрационную с эффективной энергией активации 4500—5100 кал в зависимости от концентрации добавки (рис. 15, кривая 2). В данном случае величина эффективной энергии активации концентрационной поляризации, т. е. та энергия активации, которая практически не зависит от потенциала, в отличие от энергии активации химической поляризации (рис. 15, кривая 1), довольно сильно отличается от энергии активации вязкого потока, которая, по нашим измерениям, равна 3300 кал.

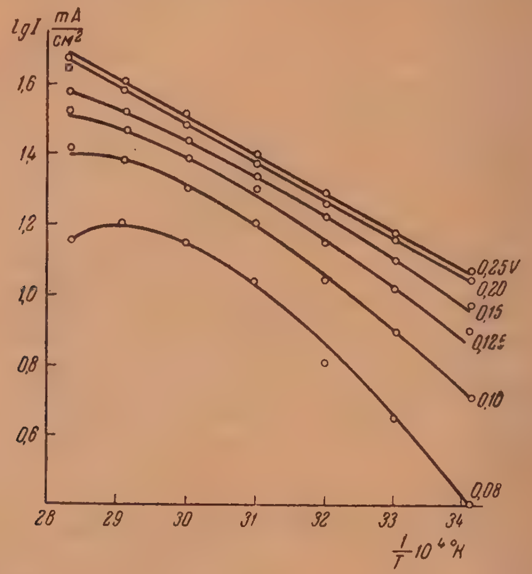



Рис. 11. Зависимость lg $I$ от $1/T$ для раствора 0,1 $m$ $CuSO_4$ + 0,2 $m$ $K_2SO_4$

Величина энергии активации вязкого потока для всех исследованных растворов не отличается от энергии активации вязкого потока для чистой дестиллированной воды, вычисленной как по нашим измерениям, так и по литературным данным [20]. Величина энергии активации электропроводности, вычисленная из угла наклона прямой, выражающей зависимость логарифма удельной электропроводности (lg $x$) от обратной температуры в градусах Кельвина ($1/T°$ K), также является постоянной величиной для всех исследованных растворов и имеет значение, равное в среднем 2600 кал/моль.

На рис. 12 пунктиром нанесены прямые, соответствующие поляризационным кривым, полученным с катодом без экрана. Эффективная энергия активации, рассчитанная по этим прямым, имеет величину порядка 8000—10 000 кал/моль, что соответствует эффективной энергии активации химической поляризации. Этот факт увеличения эффективной энергии активации при высоких температурах (50—70° C) объясняется тем, что возникающая при указанных температурах конвекция доставляет достаточное количество ионов меди к поверхности электрода, и поэтому подвод вещества к поверхности электрода, т. е. диффузия его в объеме раствора, не является лимитирующим процессом, и самой медленной стадией оказывается сама химическая реакция. Таким образом, проводя электролиз с экранированным катодом, мы действительно, как уже указывалось выше, искажаем естественный ход процесса, так как вполне понятно, что в обычных условиях электролиза при высоких температурах конвекция является неизбежным спутником электролиза.

Значение эффективной энергии активации поляризации, превышающее энергию активации вязкого потока в условиях, когда на поляризационных кривых уже достигнут предельный ток, а эффективная энергия

ктивации не зависит от потенциала поляризации, показывает, что не вязкость раствора, определяющая скорость диффузии ионов меди в объеме

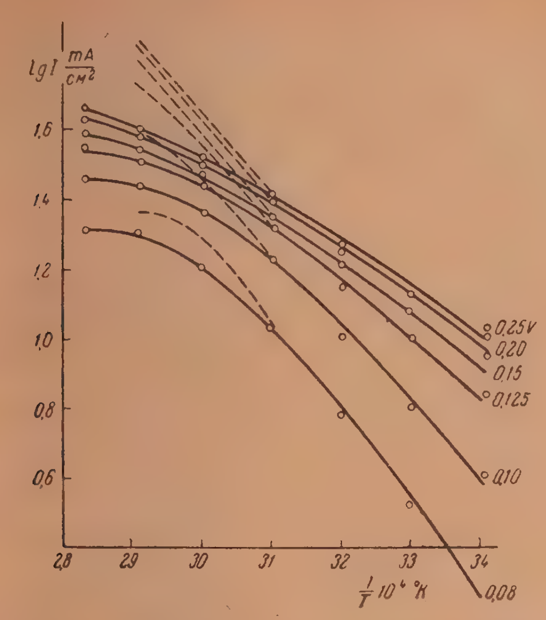
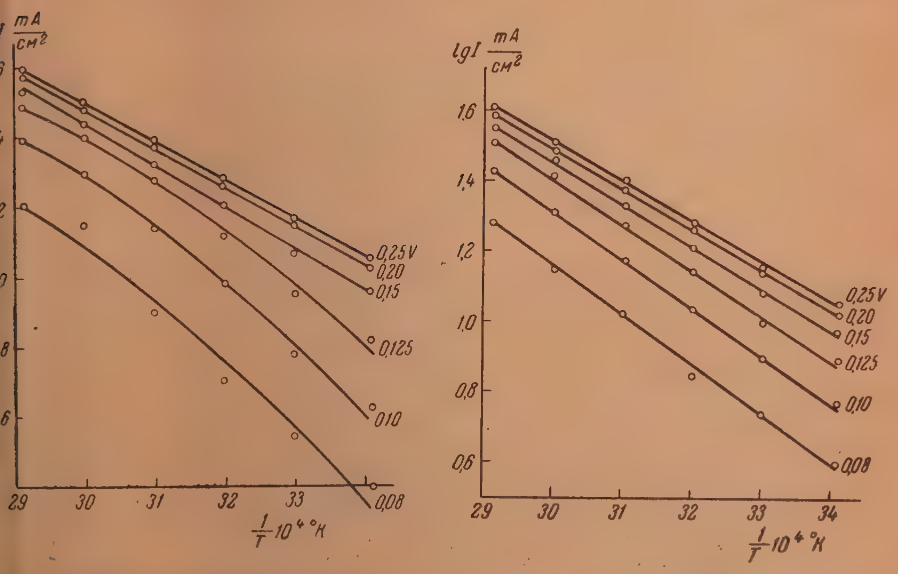



Рис. 12. Зависимость lg $I$ от $1/T$ для раствора 0,1 $m$ $CuSO_4$ + 0,3 $m$ $K_2SO_4$




іс. 13. Зависимость lg $I$ от $1/T$ для аствора 0,1 $m$ $CuSO_4$ + 0,4 $m$ $K_2SO_4$

Рис. 14. Зависимость lg $I$ от $1/T$ для раствора 0,1 $m$ $CuSO_4$ + 0,5 $m$ $K_2SO_4$

іствора, является лимитирующей в процессе электроосаждения меди, какой-то другой фактор, природа которого пока не ясна. Возможны сле-ующие предположения о природе этого фактора.

Повышение эффективной энергии активации по сравнению с энергией активации вязкого потока можно объяснить, во-первых, увеличением электролитического сопротивления приэлектродного слоя, обусловленного присутствием в последнем посторонних ионов. Это предположение находит подтверждение в факте увеличения эффективной энергии активации при увеличении концентрации добавки (рис. 15, кривая 2), а именно: чем большее количество посторонних ионов находится в приэлектродном слое, тем большую энергию должны иметь ионы меди для того, чтобы проникнуть через приэлектродный слой и разрядиться на электроде. Подобное увеличение сопротивления приэлектродного слоя может быть обуслов-

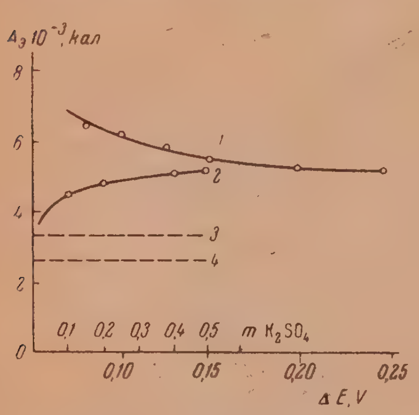



Рис. 15. Зависимость эффективной энергии активации электродной реакции: кривая *1* — от поляризации и кривая *2* — от концентрации $K_2SO_4$ в растворе. Зависимость энергии активации: кривая *3* — вязкого потока и кривая *4* — электропроводности от концентрации $K_2SO_4$

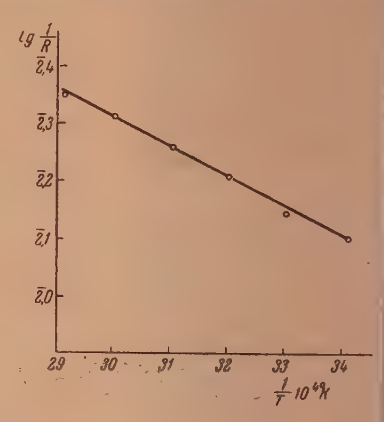



Рис. 16. Зависимость $\lg \frac{1}{R}$ от $\frac{1}{T}$
$R$ — электролитическое сопроти ление раствора 0,1 $m$ $CuSO_4$ + 0,5 $m$ $K_2SO_4$

лено сильными электрическими полями, которые создаются у поверхност электрода неразряжающимися ионами добавки и на взаимодействи с которыми тратится часть энергии ионов меди, подходящих к электроду или за счет увеличения вязкости (а следовательно, и электролитическо сопротивления) тонкой приэлектродной пленки, подобного тому, которо наблюдал Б. В. Дерягин [21], изучавший упругие свойства тонких сло воды.

Проверить предположение о возможном увеличении вязкости в при электродном слое можно, если создать достаточно тонкую пленку раство порядка 0,15 μ [21] и измерить ее электропроводность при разных темп ратурах, для того чтобы определить энергию активации электропроводн сти такой пленки. Проще всего создать подобные условия, использу тонкие слои раствора в пористых перегородках, имеющих соответству щий размер пор, т. е. определить температурную зависимость электр проводности через пористую перегородку. И хотя в нашем распоряжени не оказалось пористого материала с указанным размером пор, мы поп тались проверить это предположение с пористой перегородкой из стекля ного фильтра № 4, имеющего диаметр пор порядка 1—10 μ. Была иссл дована температурная зависимость электропроводности раствора 0,1 $CuSO_4$+0,5 $m$ $K_2SO_4$ в интервале 20—70° С в приборе, представлявш U-образную трубку, разделенную в средней части перегородкой из фильтр по обеим сторонам которой были впаяны платиновые электрод Энергия активации электропроводности, которая была рассчитана по эт данным (рис. 16), оказалась равной 2600 кал/моль, т. е. равной энергии акт вации электропроводности, которая была определена из измерений эл

тропроводности в объеме раствора, т. е. без пористой перегородки. Этот факт имеет известный самостоятельный интерес, так как во многих случаях при электролизе используются пористые перегородки для отделения катодного пространства от анодного.

Несмотря на то что полученный результат не подтверждает нашего предположения об увеличении вязкости в приэлектродном слое, нельзя считать определенно доказанным отсутствие этого эффекта, так как нами использовалась пористая перегородка с размером пор, на один-два порядка превышающим тот критический размер, который указан Б. В. Дерягиным [21].

Некоторые данные по вопросу о влиянии посторонних ионов на катодный процесс может дать рассмотрение зависимости плотности тока, а также потенциала поляризации, от концентрации добавляемой соли. На рис. 17 представлена зависимость плотности тока от концентрации $K_2SO_4$ при двух потенциалах для разных температур, из которой следует, что по существу при всех условиях, исключая высокие температуры при низких потенциалах, увеличение концентрации добавки в большей или меньшей степени снижает скорость электродного процесса, т. е. уменьшает плотность тока. При высоких температурах (60—70° С) и низких потенциалах (0,1—0,12 V) зависимость $I = f(m)$ проходит через максимум, так как фазовая поляризация, лимитирующая процесс в чистом растворе $CuSO_4$ без добавок при указанных потенциалах [16], подавляется при введении добавки; поэтому вначале скорость электролиза увеличивается, а затем при увеличении концентрации начинает уменьшаться.

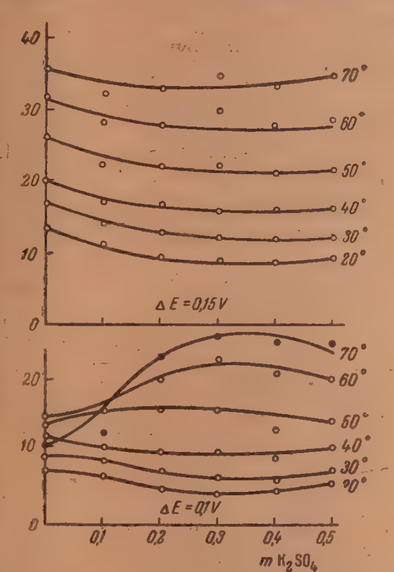



Рис. 17. Зависимость скорости реакции (плотности тока) от концентрации добавки при постоянной поляризации

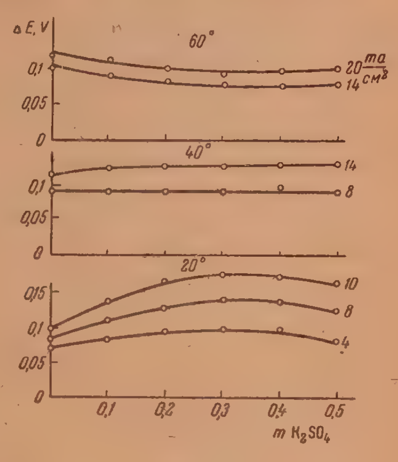



Рис. 18. Зависимость поляризации электрода от концентрации добавки при постоянных плотностях тока

Зависимость поляризации от концентрации добавки, представленная на рис. 18, показывает, что при низких температурах эта зависимость выражается кривой с максимумом, причем чем выше плотность тока, тем выше потенциал максимума, который обычно наблюдается при концентрации $K_2SO_4$, равной 0,3 $m$. При повышении температуры кривые с максимумом вначале переходят в прямые, а затем в вогнутые кривые. Иначе говоря, при низких температурах (20—30° С) добавление в раствор в концентрации 0,1—0,3 добавки $m$ вызывает увеличение поляризации по отношению к поляризации в растворе, не содержащем $K_2SO_4$. При тем-

пературах 40—50° С поляризация почти не зависит от концентрации $K_2SO_4$, и при высоких температурах (60—70° С) поляризация незначительно (20—25 mV) снижается по отношению к поляризации в чистом растворе $CuSO_4$.

## ВЫВОДЫ

1. Изучена поляризация медного электрода при осаждении меди в присутствии ионов калия различных концентраций, вводимых в виде сернокислого калия.

2. Обнаружена связь между фазовой поляризацией и другими видами поляризации и постепенный переход фазовой в концентрационную при увеличении потенциала при постоянной концентрации ионов калия и при увеличении концентрации ионов калия при постоянном потенциале.

3. Показано, что при введении в раствор ионов калия эффективная энергия активации концентрационной поляризации имеет величину, на 35—50% (в зависимости от концентрации ионов калия) бо́льшую по сравнению с энергией активации вязкого потока.

4. Показано, что плотность тока во всех случаях, за исключением высоких температур при низких потенциалах, снижается при введении добавки сернокислого калия.

5. Показано, что поляризация при низких температурах несколько повышается, а при более высоких незначительно понижается при введении добавки сернокислого калия.

6. Показано, что энергия активации электропроводности, определенная по измерениям электропроводности через пористую перегородку с размером пор 1—10 μ, имеет величину, равную энергии активации электропроводности, определенную по измерениям в объеме раствора.

Химико-технологический институт
им. Д. И. Менделеева
Москва

Поступила
10.IV.1953

## ЛИТЕРАТУРА

1. Н. А. Изгарышев и Х. Равикович, Zs. phys. Chem., 140, 235, 1929; ЖРФ-ХО, ч. хим., 62, 255, 1930.
2. Н. А. Изгарышев и Л. Майорова, Журн. общ. химии, 6, 1208, 1936.
3. В. В. Михайлов, Усп. химии, 21, 94, 1951.
4. Н. А. Изгарышев и В. В. Турковская, ЖРФ-ХО, ч. хим., 62, 261, 1930; Н. А. Изгарышев и Н. М. Груздева, ЖРФ-ХО, ч. хим., 62, 241, 1930; Н. А. Изгарышев и А. А. Петрова, Журн. физ. химии, 24, 881, 1950; Н. А. Изгарышев и М. Г. Хачатурян, ДАН, 59, 1125, 1948; Н. А. Изгарышев, Изв. АН СССР, ОХН, 1, 15, 1950.
5. Н. А. Изгарышев и А. К. Беляев, ЖРФ-ХО, ч. хим., 62, 249, 233, 1930.
6. Н. А. Изгарышев и С. В. Горбачев, Курс теоретической электрохимии, Госхимиздат, 1951.
7. Н. А. Изгарышев, ЖРФ-ХО, 49, 573, 1917.
8. Г. Воздвиженский, Ф. Файзулин, Журн. физ. химии, 8, 472, 1936; G. Fuseya, M. Nagano, Trans. Amer. Electroch. Soc., 52, 249, 1927; см. также В. Лайнер, Н. Кудрявцев, Основы гальваностегии, 1943.
9. М. А. Лошкарев, О. Л. Есин, В. Сотникова, Журн. общ. химии, 9, 1412, 1939; см. также [3].
10. А. Т. Ваграмян, Электроосаждение металлов, 1951.
11. М. А. Лошкарев, и А. А. Крюкова, Журн. физ. химии, 22, 805, 1948 23, 209, 221, 1457, 1949; 26, 731, 737, 1952; ДАН, 62, 97, 1958, 81, 1097, 1951.
12. В.Н. Модестова, Журн. физ. химии, 27, 1953.
13. С. В. Горбачев, Журн. физ. химии, 24, 888, 1950.
14. С. В. Горбачев и Е. П. Старостенко, Журн. физ. химии, 26, 624, 787 802, 1952.
15. С. В. Горбачев и Н. П. Жук, Журн. физ. химии, 25, 841, 1951; С. В. Горбачев и А. В. Измайлов, Журн.физ. химии., 25, 1384,1951; 26,296, 399. 1952
16. С. В. Горбачев и Р. М. Васенин, Журн. физ. химии, 27, 261, 1935.
17. T. Erdey-Gruz и M. Volmer, Zs. phys. Chem., 157, 182, 1931,
18. А. Г. Самарцев и К. С. Евстропьев, Журн. физ. химии, 5, 854, 1934
19. С. В. Горбачев, Журн. физ. химии, 26, 1303, 1952.
20. Справочник химика, т. I, стр. 864. Госхимиздат, 1951.
21. Б. В. Дерягин, Журн. физ. химии, 3, 29, 1932.

# ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ.

## О КОМПЛЕКСАХ МЕДИ В СИСТЕМЕ $CuSO_4—Na_4P_2O_7—H_2O$

*И. Л. Агафонов, А. Л. Агафонова и* *И. Г. Щербаков*

Относительно структуры комплексов в меднопирофосфатных электролитах опубликовано очень мало данных, а имеющиеся в литературе сведения ненадежны и противоречивы.

В старой литературе [1] упоминается довольно много разнообразных пирофосфатов, но при этом отсутствуют указания на концентрации исходных реагентов и на другие условия их получения. Нередко они отрицаются в более поздних работах [2]. Но и эти последние не оставляют впечатления вполне надежных.

Между тем внесение полной ясности в эту область представляется необходимым в связи с возрастающим значением рассматриваемой системы для гальваностегии *. Для соответствующих целей существенный интерес представляет структура комплексов в растворе. Как известно, наиболее продуктивным методом в этом случае является изучение переноса ионов. Однако наши опыты показали возможность ограничиться изучением электропроводности применительно к рассматриваемому случаю. Основные типы зависимостей (кривых) электропроводности от состава для двух- и трехкомпонентных систем в растворах выведены в общем виде М. А. Клочко [3]. У нас метод электропроводности применен также и для двухфазных систем (раствор — осадок).

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Растворы для измерений приготовлялись смешением водных растворов $CuSO_4$ в концентрациях 1 *m*; 0,5 *m*; 0,25 *m*; 0,1 *m* и $Na_4P_2O_7$ в концентрациях 0,1667 и 0,125 *m*.

Максимальные концентрации ограничивались растворимостью солей при низшей температуре измерений (10° С). Какой-либо из указанных исходных растворов помещался в сосуд для измерения электропроводности и к нему постепенно добавлялся раствор второго вещества, пока первоначально взятый объем раствора не увеличивался вдвое Таким образом получалась кривая изменения электропроводности в зависимости от соотношения концентраций $CuSO_4$ и $Na_4P_2O_7$ в смеси.

В связи с изменением объема смеси и, соответственно, уровня раствора в сосуде для измерений электропроводности, была заготовлена предварительно шкала постоянной сосуда в зависимости от уровня.

Во избежание испарения растворов сосуды для измерений электропроводности (обычные — с вертикальными плоскими платинированными платиновыми электродами) закрывались стеклянными пробками. Между опытами они хранились полностью залитыми водой. Нерастворимые осадки, образовывавшиеся от смешения растворов во время измерений, отмывались по окончании опыта раствором $Na_4P_2O_7$ и затем дистиллированной водой.

Температура поддерживалась постоянной при помощи термостата ТС-15 с точностью ±0,05° С. Применялись: ламповый звукогенератор, мостик барабанного типа, телефонная трубка. Чистые для анализа реактивы предварительно дважды перекристаллизовывались. Пирофосфат натрия готовился прокаливанием $Na_2HPO_4$. Полнота превращения проверялась реакцией с $AgNO_3$ [4]. Приготовлялись моляльные растворы.

* Настоящая заметка представляет часть работы по практической замене цианистых электролитов, выполненной под общим руководством проф. И. Г. Щербакова.

## РЕЗУЛЬТАТЫ ИЗМЕРЕНИЙ

Результаты измерений водных растворов сульфата меди и растворов пирофосфата натрия (по отдельности) хорошо согласуются с имеющимися литературными данными [5, 6]. Результаты измерений электропроводности тройных смесей, с некоторыми сокращениями, приведены в табл. 1—8. Графики (рис. 1—8) показывают зависимость удельной электропроводности от концентрации компонентов при различных температурах. По нашим данным, удельная электропроводность растворов пирофосфата натрия может быть подсчитана по следующей эмпирической формуле:

$$10^2 \cdot \varkappa_{Na_4P_2O_7} = 0{,}12 + 8{,}15\,m + (0{,}0342 + 0{,}0504\,m)\,t + \\ + (-17{,}58 \cdot 10^{-5} + 1{,}91 \cdot 10^{-3} m)\,t^2, \qquad (1)$$

где $m$ — моляльность, $t$ — температура в °С.

Во всем интервале измеренных концентраций и температур удельная электропроводность, рассчитанная по формуле (1), отличается от измеренной (приведенной в табл. 1—8) не более чем на 0,5%.

Таблица 1

**Удельная электропроводность смесей водных растворов 0,125 $m$ $Na_4P_2O_7$ и 0,1 $m$ $CuSO_4$ при различных температурах**

| Концентрация $Na_4P_2O_7$, моль/1000 г | Концентрация $CuSO_4$, моль/1000 г | Температура °С | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | 10 | 20 | 25 | 30 | 40 | 50 |
| 0,1250 | 0,0000 | 1,55 | 1,98 | 2,18 | 2,42 | 2,87 | $3{,}32 \cdot 10^{-2}$ |
| 0,1180 | 0,0057 | 1,48 | 1,90 | 2,13 | 2,35 | 2,79 | — |
| 0,1038 | 0,0091 | 1,44 | 1,85 | 2,06 | 2,28 | 2,70 | $3{,}09 \cdot 10^{-2}$ |
| 0,1042 | 0,0167 | 1,34 | 1,73 | 1,93 | 2,14 | 2,53 | $2{,}94 \cdot 10^{-2}$ |
| 0,1000 | 0,0200 | 1,30 | 1,68 | 1,87 | 2,07 | 2,45 | $2{,}88 \cdot 10^{-2}$ |
| 0,0926 | 0,0259 | 1,23 | 1,58 | 1,79 | 1,97 | 2,32 | — |
| 0,0862 | 0,0311 | 1,17 | 1,50 | 1,68 | 1,86 | 2,18 | $2{,}63 \cdot 10^{-2}$ |
| 0,0781 | 0,0375 | 1,08 | 1,39 | 1,56 | 1,73 | 2,04 | $2{,}47 \cdot 10^{-2}$ |
| 0,0735 | 0,0412 | 1,05 | 1,35 | 1,51 | 1,66 | 1,97 | $2{,}35 \cdot 10^{-2}$ |
| 0,0694 | 0,0445 | 1,03 | 1,31 | 1,49 | 1,63 | 1,93 | $2{,}31 \cdot 10^{-2}$ |
| 0,0625 | 0,0500 | 0,98 | 1,24 | 1,39 | 1,52 | 1,84 | $2{,}20 \cdot 10^{-2}$ |
| 0,0556 | 0,0556 | 0,94 | 1,18 | 1,32 | 1,44 | 1,74 | — |
| 0,0469 | 0,0626 | 0,89 | 1,11 | 1,24 | 1,31 | 1,62 | $1{,}94 \cdot 10^{-2}$ |
| 0,0388 | 0,0690 | 0,83 | 1,05 | 1,19 | 1,31 | 1,57 | $1{,}85 \cdot 10^{-2}$ |
| 0,0324 | 0,0741 | 0,83 | 1,04 | 1,16 | 1,31 | 1,15 | $1{,}78 \cdot 10^{-2}$ |
| 0,0250 | 0,0800 | 0,78 | 0,99 | 1,10 | 1,23 | — | $1{,}63 \cdot 10^{-2}$ |
| 0,0208 | 0,0834 | 0,76 | 0,95 | 1,05 | 1,13 | — | $1{,}56 \cdot 10^{-2}$ |
| 0,0114 | 0,0910 | 0,70 | 0,87 | 0,97 | 1,05 | 1,24 | — |
| 0,0071 | 0,0944 | 0,67 | 0,85 | 0,92 | 1,00 | — | — |
| 0,0000 | 0,1000 | 0,642 | 0,780 | 0,870 | 0,943 | 1,08 | $1{,}22 \cdot 10^{-2}$ |

Вместо расчета по формуле (1) удельную электропроводность раство ров $Na_4P_2O_7$ можно с той же степенью точности найти по номограмм (рис. 9), проведя прямую через точки нужной концентрации пирофосфат натрия, выраженной в молях на 1000 г воды, и температуры до пересе чения с правой прямой, на которой отложена $10^2 \cdot \varkappa_{Na_4P_2O_7}$.

Для приближенных подсчетов удельной электропроводности тройны растворов без осадка *, имеющих прикладное значение, может служит следующая формула:

$$10^2 \cdot \varkappa = A + 10^{-3} m_2 t^2, \qquad (2$$

где $A$ — правая часть уравнения (1), $m_2$ — моляльность $CuSO_4$.

* Т. е. без избытка $CuSO_4$ (см. далее).

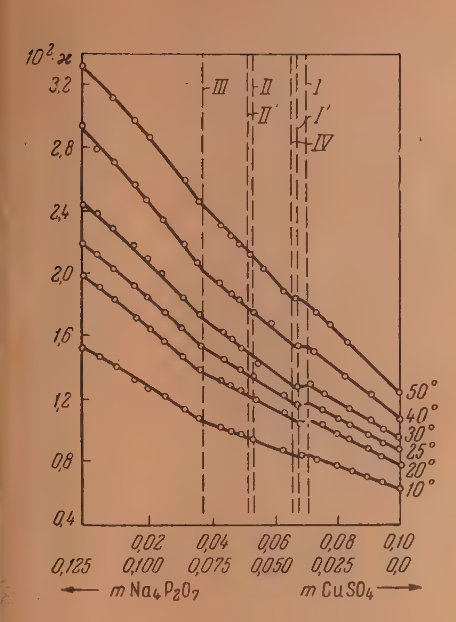



Рис. 1

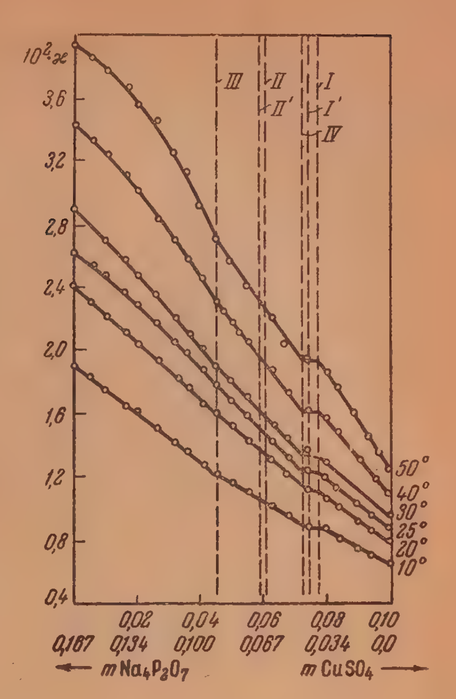



Рис. 2

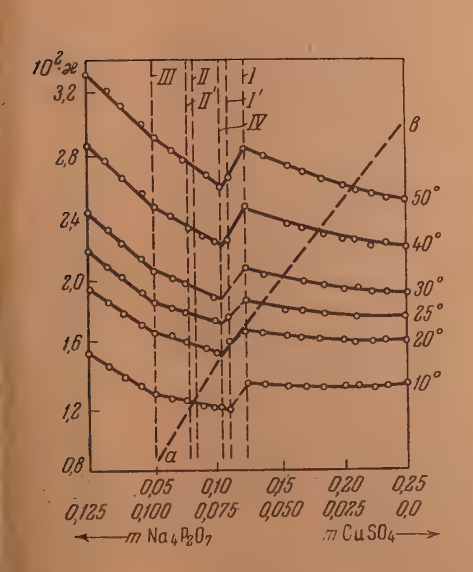



Рис. 3

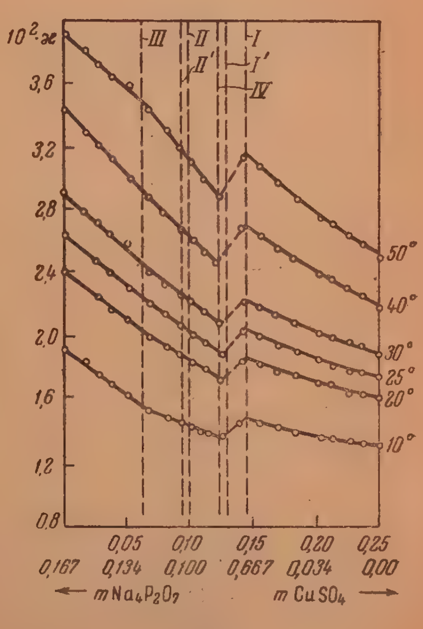



Рис. 4

Таблица 2

**Удельная электропроводность смесей водных растворов 0,1667 *m* $Na_4P_2O_7$ и 0,1 *m* $CuSO_4$ при различных температурах**

| Концентрация $Na_4P_2O_7$, моль/1000 г | Концентрация $CuSO_4$, моль/1000 г | Температура, °C | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | 10 | 20 | 25 | 30 | 40 | 50 |
| 0,1667 | 0,0000 | 1,92 | 2,40 | 2,62 | 2,90 | 3,43 | 3,97·10⁻² |
| 0,1572 | 0,0057 | 1,81 | 2,33 | 2,58 | — | 3,36 | 3,90·10⁻² |
| 0,1516 | 0,0091 | 1,75 | 2,26 | 2,51 | 2,72 | 3,27 | 3,83·10⁻² |
| 0,1389 | 0,0167 | 1,65 | 2,12 | 2,40 | 2,58 | 3,09 | 3,64·10⁻² |
| 0,1332 | 0,0200 | 1,60 | 2,07 | 2,34 | 2,51 | 3,03 | 3,54·10⁻² |
| 0,1235 | 0,0259 | 1,52 | 1,96 | 2,21 | 2,37 | 2,87 | 3,36·10⁻² |
| 0,1150 | 0,0311 | 1,45 | 1,86 | 2,10 | 2,27 | 2,73 | 3,23·10⁻² |
| 0,1040 | 0,0375 | 1,34 | 1,72 | 1,97 | 2,10 | 2,56 | 2,97·10⁻² |
| 0,0980 | 0,0412 | 1,26 | 1,65 | 1,87 | 2,02 | 2,44 | 2,82·10⁻² |
| 0,0925 | 0,0445 | 1,23 | 1,60 | 1,80 | 1,94 | 2,34 | 2,71·10⁻² |
| 0,0833 | 0,0500 | 1,16 | 1,49 | 1,71 | 1,82 | 2,19 | 2,56·10⁻² |
| 0,0740 | 0,0556 | 1,11 | 1,42 | 1,56 | 1,71 | 2,05 | 2,39·10⁻² |
| 0,0626 | 0,0626 | 1,03 | 1,31 | 1,48 | 1,58 | 1,89 | 2,19·10⁻² |
| 0,0517 | 0,0690 | 0,95 | 1,21 | 1,33 | 1,43 | 1,72 | 2,03·10⁻² |
| 0,0432 | 0,0741 | 0,91 | 1,14 | 1,26 | 1,41 | 1,61 | 1,96·10⁻² |
| 0,0333 | 0,0800 | 0,86 | 1,09 | 1,20 | 1,28 | 1,56 | 1,85·10⁻² |
| 0,0278 | 0,0834 | 0,83 | 1,04 | 1,15 | — | 1,47 | 1,73·10⁻² |
| 0,0151 | 0,0910 | 0,73 | 0,92 | 1,02 | — | 1,26 | 1,47·10⁻² |
| 0,0094 | 0,0944 | 0,70 | 0,87 | 0,97 | — | 1,19 | 1,37·10⁻² |
| 0,0000 | 0,1000 | 0,642 | 0,789 | 0,870 | 0,943 | 1,08 | 1,22·10⁻² |

Таблица 3

**Удельная электропроводность смесей водных растворов 0,125 *m* $Na_4P_2O_7$ и 0,25 *m* $CuSO_4$ при различных температурах**

| Концентрация $Na_4P_2O_7$, моль/1000 г | Концентрация $CuSO_4$, моль/1000 г | Температура, °C | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | 10 | 20 | 25 | 30 | 40 | 50 |
| 0,1250 | 0,0000 | 1,55 | 1,98 | 2,18 | 2,42 | 2,87 | 3,32·10⁻² |
| 0,1180 | 0,0141 | 1,47 | 1,88 | 2,11 | 2,29 | 2,75 | 3,21·10⁻² |
| 0,1138 | 0,0227 | 1,42 | 1,82 | 2,01 | 2,26 | 2,69 | 3,14·10⁻² |
| 0,1042 | 0,0417 | 1,35 | 1,72 | 1,95 | 2,14 | 2,53 | 3,01·10⁻² |
| 0,1000 | 0,0500 | 1,30 | 1,67 | 1,88 | 2,10 | 2,48 | 2,94·10⁻² |
| 0,0926 | 0,0648 | 1,29 | 1,65 | 1,84 | 2,03 | 2,42 | 2,85·10⁻² |
| 0,0862 | 0,0777 | 1,26 | 1,61 | 1,78 | 1,98 | 2,36 | 2,77·10⁻² |
| 0,0781 | 0,0936 | 1,22 | 1,56 | 1,75 | 1,91 | 2,27 | 2,67·10⁻² |
| 0,0735 | 0,1030 | 1,21 | 1,54 | 1,72 | 1,87 | 2,23 | 2,63·10⁻² |
| 0,0694 | 0,1110 | 1,18 | 1,60 | 1,77 | — | 2,24 | 2,66·10⁻² |
| 0,0625 | 0,1250 | 1,33 | 1,66 | 1,86 | 2,06 | 2,45 | 2,95·10⁻² |
| 0,0556 | 0,1390 | 1,32 | 1,66 | 1,82 | 2,05 | — | 2,78·10⁻² |
| 0,0469 | 0,1560 | 1,31 | 1,65 | 1,79 | 1,99 | 2,35 | 2,73·10⁻² |
| 0,0388 | 0,1725 | 1,30 | 1,62 | 1,77 | 1,97 | 2,31 | 2,67·10⁻² |
| 0,0324 | 0,1855 | 1,30 | 1,61 | 1,76 | 1,94 | 2,27 | 2,63·10⁻² |
| 0,0250 | 0,2000 | 1,29 | 1,60 | — | 1,92 | 2,24 | 2,58·10⁻² |
| 0,0208 | 0,2085 | 1,29 | 1,60 | 1,74 | 1,90 | 2,22 | 2,56·10⁻² |
| 0,0114 | 0,2270 | 1,29 | 1,60 | — | 1,90 | 2,20 | 2,54·10⁻² |
| 0,0071 | 0,2360 | 1,29 | 1,61 | — | 1,92 | 2,19 | 2,51·10⁻² |
| 0,0000 | 0,2500 | 1,29 | 1,61 | 1,75 | 1,91 | 2,19 | 2,49·10⁻² |

Таблица 4

**Удельная электропроводность смесей водных растворов 0,1667$m$ $Na_4P_2O_7$ и 0,25$m$ $CuSO_4$ при различных температурах**

| Концентрация $Na_4P_2O_7$, $\frac{моль}{1000\ г}$ | Концентрация $CuSO_4$, $\frac{моль}{1000\ г}$ | Температура, °C | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | 10 | 20 | 25 | 30 | 40 | 50 |
| 0,1667 | 0,0000 | 1,92 | 2,40 | 2,62 | 2,90 | 3,43 | $2,97\cdot10^{-2}$ |
| 0,1572 | 0,0141 | 1,84 | — | — | 2,78 | 3,33 | $3,89\cdot10^{-2}$ |
| 0,1516 | 0,0227 | 1,79 | 2,27 | 2,50 | 2,75 | 3,27 | $3,82\cdot10^{-2}$ |
| 0,1389 | 0,0417 | 1,68 | 2,15 | 2,39 | 2,64 | 3,15 | $3,69\cdot10^{-2}$ |
| 0,1332 | 0,0500 | 1,64 | 2,09 | 2,31 | 2,59 | 3,06 | $3,63\cdot10^{-2}$ |
| 0,1235 | 0,0648 | 1,57 | 2,00 | 2,20 | 2,44 | 2,93 | $3,46\cdot10^{-2}$ |
| 0,1150 | 0,0777 | 1,53 | 1,94 | 2,15 | 2,37 | 2,84 | $3,35\cdot10^{-2}$ |
| 0,1040 | 0,0936 | 1,46 | 1,86 | 2,06 | 2,26 | 2,68 | $3,20\cdot10^{-2}$ |
| 0,0980 | 0,1030 | 1,44 | 1,83 | 2,02 | 2,22 | 2,64 | $3,08\cdot10^{-2}$ |
| 0,0925 | 0,1110 | 1,41 | 1,79 | 1,98 | 2,18 | 2,55 | $3,03\cdot10^{-2}$ |
| 0,0833 | 0,1250 | 1,40 | 1,75 | 1,93 | 2,13 | — | $2,90\cdot10^{-2}$ |
| 0,0740 | 0,1390 | 1,46 | 1,85 | 2,04 | 2,26 | 2,64 | $3,15\cdot10^{-2}$ |
| 0,0626 | 0,1560 | 1,46 | 1,83 | 2,02 | 2,21 | 2,62 | $3,09\cdot10^{-2}$ |
| 0,0517 | 0,1720 | 1,42 | 1,78 | 1,96 | 2,14 | 2,55 | $2,93\cdot10^{-2}$ |
| 0,0432 | 0,1850 | 1,39 | 1,73 | 1,91 | 2,08 | 2,47 | $2,88\cdot10^{-2}$ |
| 0,0333 | 0,2000 | 1,36 | 1,70 | 1,86 | 2,03 | 2,38 | $2,76\cdot10^{-2}$ |
| 0,0278 | 0,2080 | 1,35 | 1,68 | 1,85 | 2,01 | 2,36 | $2,70\cdot10^{-2}$ |
| 0,0151 | 0,2270 | 1,33 | 1,65 | 1,81 | 1,95 | 2,28 | $2,58\cdot10^{-2}$ |
| 0,0094 | 0,2360 | — | 1,64 | 1,79 | 1,94 | 2,26 | $2,54\cdot10^{-2}$ |
| 0,0000 | 0,2500 | 1,29 | 1,61 | 1,75 | 1,91 | 2,19 | $2,49\cdot10^{-2}$ |

Таблица 5

**Удельная электропроводность смесей водных растворов 0,125 $m$ $Na_4P_2O_7$ и 0,5$m$ $CuSO_4$ при различных температурах**

| Концентрация $Na_4P_2O_7$, $\frac{моль}{1000\ г}$ | Концентрация $CuSO_4$, $\frac{моль}{1000\ г}$ | Температура, °C | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | 10 | 20 | 25 | 30 | 40 | 50 |
| 0,1250 | 0,0000 | 1,55 | 1,98 | 2,18 | 2,42 | 2,87 | $3,32\cdot10^{-2}$ |
| 0,1180 | 0,0284 | 1,47 | 1,91 | 2,10 | 2,35 | 2,78 | $3,23\cdot10^{-2}$ |
| 0,1138 | 0,0454 | 1,44 | 1,86 | 2,06 | 2,31 | 2,74 | $3,18\cdot10^{-2}$ |
| 0,1042 | 0,0833 | 1,43 | 1,85 | 2,02 | 2,30 | 2,70 | $3,15\cdot10^{-2}$ |
| 0,1000 | 0,1000 | 1,43 | 1,85 | 2,02 | 2,29 | 2,69 | $3,13\cdot10^{-2}$ |
| 0,0956 | 0,1290 | 1,44 | 1,86 | 2,03 | 2,27 | 2,67 | $3,08\cdot10^{-2}$ |
| 0,0862 | 0,1553 | 1,58 | 2,05 | 2,23 | 2,55 | 2,94 | $3,41\cdot10^{-2}$ |
| 0,0781 | 0,1870 | 1,67 | 2,13 | 2,32 | 2,63 | 3,04 | $3,46\cdot10^{-2}$ |
| 0,0735 | 0,2060 | 1,69 | 2,16 | 2,37 | 2,63 | 3,07 | $3,52\cdot10^{-2}$ |
| 0,0694 | 0,2220 | 1,73 | 2,19 | 2,37 | 2,65 | 3,08 | $3,54\cdot10^{-2}$ |
| 0,0625 | 0,2500 | 1,77 | 2,20 | 2,45 | 2,65 | 3,12 | $3,56\cdot10^{-2}$ |
| 0,0556 | 0,2780 | 1,83 | 2,24 | 2,50 | 2,68 | — | $3,62\cdot10^{-2}$ |
| 0,0469 | 0,3130 | 1,86 | 2,29 | 2,53 | 2,75 | 3,24 | $3,63\cdot10^{-2}$ |
| 0,0388 | 0,3450 | 1,91 | 2,34 | 2,54 | 2,83 | 3,30 | $3,67\cdot10^{-2}$ |
| 0,0324 | 0,3710 | 1,94 | 2,40 | 2,59 | 2,88 | 3,33 | $3,79\cdot10^{-2}$ |
| 0,0250 | 0,4000 | 1,97 | 2,44 | 2,65 | 2,93 | 3,41 | $3,84\cdot10^{-2}$ |
| 0,0208 | 0,4170 | 2,00 | 2,49 | 2,67 | 2,99 | 3,46 | $3,88\cdot10^{-2}$ |
| 0,0114 | 0,4540 | 2,07 | 2,57 | 2,81 | 3,13 | 3,52 | $3,96\cdot10^{-2}$ |
| 0,0071 | 0,4715 | 2,09 | 2,61 | 2,88 | 3,15 | 3,56 | $4,02\cdot10^{-2}$ |
| 0,0000 | 0,5000 | 2,14 | 2,66 | 2,93 | 3,18 | 3,64 | $4,09\cdot10^{-2}$ |

Таблица 6

**Удельная электропроводность смесей водных растворов 0,1667 *m* $Na_4P_2O_7$ и 0,5 *m* $CuSO_4$ при различных температурах**

| Концентрация $Na_4P_2O_7$ моль/1000 г | Концентрация $CuSO_4$ моль/1000 г | Температура, °C | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | 10 | 20 | 25 | 30 | 40 | 50 |
| 0,1667 | 0,0000 | 1,92 | 2,40 | 2,62 | 2,90 | 3,43 | 3,97·10⁻² |
| 0,1572 | 0,0284 | 1,85 | 2,33 | 2,57 | 2,85 | 3,37 | 3,92·10⁻² |
| 0,1516 | 0,0454 | 1,80 | 2,27 | — | 2,79 | 3,36 | 3,88·10⁻² |
| 0,1389 | 0,0833 | 1,75 | 2,19 | 2,49 | 2,73 | 3,29 | 3,78·10⁻² |
| 0,1332 | 0,1000 | 1,74 | 2,18 | 2,47 | 2,71 | 3,24 | 3,75·10⁻² |
| 0,1235 | 0,1290 | 1,73 | 2,18 | 2,43 | 2,67 | 3,20 | 3,66·10⁻² |
| 0,1150 | 0,1553 | 1,74 | 2,16 | 2,43 | 2,65 | 3,14 | 3,59·10⁻² |
| 0,1040 | 0,1870 | 1,91 | 2,36 | 2,68 | 2,91 | | 3,90·10⁻² |
| 0,0980 | 0,2060 | 1,93 | 2,40 | 2,69 | 2,92 | 3,43 | 3,94·10⁻² |
| 0,0925 | 0,2220 | 1,96 | 2,41 | 2,69 | 2,94 | 3,43 | 3,93·10⁻² |
| 0,0833 | 0,2500 | 1,98 | 2,42 | 2,69 | 2,91 | 3,43 | — |
| 0,0740 | 0,2780 | 1,94 | 2,43 | 2,71 | 2,93 | 3,43 | — |
| 0,0626 | 0,3130 | 1,96 | 2,45 | 2,69 | 2,95 | 3,45 | 3,96·10⁻² |
| 0,0517 | 0,3450 | 1,97 | 2,47 | 2,72 | 2,94 | 3,47 | 3,96·10⁻² |
| 0,0432 | 0,3710 | 2,00 | 2,49 | 2,75 | 2,98 | 3,48 | 3,94·10⁻² |
| 0,0333 | 0,4000 | 2,02 | 2,51 | 2,75 | 3,01 | 3,51 | 3,94·10⁻² |
| 0,0278 | 0,4170 | 2,04 | 2,53 | 7,78 | 3,03 | 3,52 | 3,99·10⁻² |
| 0,0151 | 0,4540 | 2,09 | 2,59 | 2,85 | 3,11 | 3,58 | 4,06·10⁻² |
| 0,0094 | 0,4710 | 2,12 | 2,61 | 2,88 | 3,13 | 3,58 | 4,07·10⁻² |
| 0,0000 | 0,5000 | 2,14 | 2,66 | 2,93 | 3,18 | 3,64 | 4,09·10⁻² |

Таблица 7

**Удельная электропроводность смесей водных растворов 0,125 *m* $Na_4P_2O_7$ и 1 *m* $CuSO_4$ при различных температурах**

| Концентрация $Na_4P_2O_7$ моль/1000 г | Концентрация $CuSO_4$ моль/1000 г | Температура, °C | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | 10 | 20 | 25 | 30 | 40 | 50 |
| 0,1250 | 0,0000 | 1,55 | 1,98 | 2,18 | 2,42 | 2,87 | 3,32·10⁻² |
| 0,1180 | 0,0566 | 1,53 | 1,94 | 2,13 | 2,40 | 2,86 | — |
| 0,1138 | 0,0909 | 1,58 | 1,97 | 2,18 | 2,48 | 2,92 | 3,40·10⁻² |
| 0,1042 | 0,1667 | 1,75 | 2,15 | 2,37 | 2,85 | 3,13 | 3,57·19⁻² |
| 0,1000 | 0,2000 | 1,92 | 2,38 | 2,62 | 2,91 | 3,48 | 3,87·10⁻² |
| 0,0926 | 0,2590 | 2,07 | 2,52 | 2,77 | 3,06 | 3,64 | 4,09·10⁻² |
| 0,0862 | 0,3110 | 2,19 | 2,64 | 2,90 | 3,22 | 3,75 | 4,25·10⁻² |
| 0,0781 | 0,3750 | 2,23 | 2,77 | 3,06 | 3,39 | 3,98 | 4,39·10⁻² |
| 0,0735 | 0,4120 | 2,31 | 2,87 | 3,15 | 3,50 | 4,06 | 4,58·10⁻² |
| 0,0694 | 0,4445 | 2,39 | 2,95 | 3,22 | 3,59 | 4,17 | 4,65·10⁻² |
| 0,0625 | 0,5000 | 2,50 | 3,05 | 3 34 | 3,71 | 4,34 | 4,85·10⁻² |
| 0,0556 | 0,5560 | 2,58 | 3,20 | 3,49 | 3,88 | 4,45 | 5,00·10⁻² |
| 0,0469 | 0,6260 | 2,72 | 3,35 | 3,66 | 4,09 | 4,71 | 5,26·10⁻² |
| 0,0388 | 0,6900 | 2,81 | 3,47 | 3,82 | 4,23 | 4,85 | 5,41·10⁻² |
| 0,0324 | 0,7390 | 2,90 | 3,57 | 3,93 | 4,37 | 5,01 | 5,59·10⁻² |
| 0,0250 | 0,8000 | 2,98 | 3,71 | 4,04 | 4,48 | 5,20 | 3,84·10⁻² |
| 0,0208 | 0,8340 | 3,02 | — | 4,21 | 4,56 | 5,26 | 5,95·10⁻² |
| 0,0114 | 0,9090 | 3,17 | 3,95 | 4,29 | 4,78 | 5,45 | 6,12·10⁻² |
| 0,0071 | 0,9440 | 3,20 | 4,02 | 4,35 | 4,83 | 5,55 | 6,32·10⁻² |
| 0,0000 | 1,0000 | 3,29 | 4,08 | 4,64 | 4,95 | 5,66 | 6,35·10⁻² |

Таблица 8

**Удельная электропроводность смесей растворов 0,1667 *m* $Na_4P_2O_7$ и 1 *m* $CuSO_4$ при различных температурах**

| Концентрация $Na_4P_2O_7$, $\frac{\text{моль}}{1000\ \text{г}}$ | Концентрация $CuSO_4$, $\frac{\text{моль}}{1000\ \text{г}}$ | Температура, °C | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | 10 | 20 | 25 | 30 | 40 | 50 |
| 0,1667 | 0,0000 | 1,92 | 2,40 | 2,62 | 2,90 | 3,43 | $3,97\cdot10^{-2}$ |
| 0,1572 | 0,0566 | 1,87 | 2,35 | 2,58 | 2,85 | 3,42 | $3,98\cdot10^{-2}$ |
| 0,1516 | 0,0909 | 1,86 | 2,35 | 2,59 | 2,86 | 3,42 | $4,06\cdot10^{-2}$ |
| 0,1389 | 0,1667 | 1,93 | 2,42 | 2,70 | 2,95 | 3,46 | $4,09\cdot10^{-2}$ |
| 0,1332 | 0,2000 | 2,05 | 2,53 | — | 2,99 | 3,51 | $4,11\cdot10^{-2}$ |
| 0,1235 | 0,2590 | 2,30 | 2,88 | 3,13 | — | 3,94 | $4,65\cdot10^{-2}$ |
| 0,1150 | 0,3110 | 2,36 | 2,95 | 3,26 | 3,61 | 4,08 | $4,78\cdot10^{-2}$ |
| 0,1040 | 0,3750 | 2,43 | 3,04 | 3,37 | 3,67 | 4,20 | $4,90\cdot10^{-2}$ |
| 0,0980 | 0,4120 | 2,51 | 3,12 | 3,44 | 3,77 | 4,31 | $4,94\cdot10^{-2}$ |
| 0,0925 | 0,4445 | 2,56 | 3,19 | 3,50 | 3,80 | 4,35 | $5,06\cdot10^{-2}$ |
| 0,0835 | 0,5000 | 2,59 | 3,22 | 3,62 | 3,90 | 4,41 | $5,18\cdot11^{-2}$ |
| 0,0740 | 0,5560 | 2,67 | 3,31 | 3,67 | 4,00 | 4,53 | $5,29\cdot10^{-2}$ |
| 0,0626 | 0,6260 | 2,76 | 3,45 | 3,78 | 4,16 | 4,82 | $5,43\cdot10^{-2}$ |
| 0,0517 | 0,6900 | 2,85 | 3,56 | 3,91 | 4 28 | 4,94 | $3,60\cdot10^{-2}$ |
| 0,0432 | 0,7390 | 2,93 | 3,65 | 3,98 | 4,38 | 5,14 | $5,68\cdot10^{-2}$ |
| 0,0333 | 0,8000 | 3,02 | 3,71 | 4,12 | 4,49 | 5,17 | $5,79\cdot10^{-2}$ |
| 0,0278 | 0,8340 | 3,05 | 3,79 | 4,21 | 4,57 | 5,26 | $5,91\cdot10^{-2}$ |
| 0,0151 | 0,9090 | 3,18 | 3,94 | 4,32 | 4,71 | 5,40 | $6,19\cdot10^{-2}$ |
| 0,0094 | 0,9440 | 3,23 | 4,00 | — | 4,83 | 5,53 | $6,21\cdot19^{-2}$ |
| 0,0000 | 1,0000 | 3,29 | 4,08 | 4,64 | 4,95 | 5,66 | $6,35\cdot10^{-2}$ |

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

### Образующиеся соединения

Обычно явления, наблюдающиеся при растворении сульфата меди в водном растворе пирофосфата натрия, истолковывают следующим образом [7, 8].

При постепенном добавлении раствора сульфата меди к раствору пирофосфата натрия сначала происходит образование раствора (интенсивно синего) $Na_2CuP_2O_7$, затем выпадает белый кристаллический осадок $Cu_2P_2O_7$. С дальнейшим добавлением раствора $CuSO_4$ количество осадка увеличивается, а раствор над осадком становится бесцветным. В последнем случае принимают, что медь из раствора полностью переходит в осадок. Соответствующие реакции должны быть, очевидно, такими:

$$Na_4P_2O_7 + CuSO_4 \rightleftarrows Na_2CuP_2O_7 + Na_2SO_4 \qquad (3)$$

$$\frac{Na_2CuP_2O_7 + CuSO_4 \rightarrow \downarrow Cu_2P_2O_7 + Na_2SO_4}{Na_4P_2O_7 + 2CuSO_4 \rightarrow \downarrow Cu_2P_2O_7 + 2Na_2SO_4} \qquad (4)$$

Предварительные опыты показали значительное отклонение от уравнения (3).

Приведенные графики (рис. 1—8) показывают, что удельная электропроводность смешанных растворов $CuSO_4$ и $Na_4P_2O_7$ не является аддитивной величиной. Она всегда меньше суммы соответствующих удельных электропроводностей компонентов при тех же концентрациях.

При движении по кривым рис. 1—8 справа налево (что соответствует фактическому приливанию раствора $Na_4P_2O_7$ к раствору $CuSO_4$) в точке перегиба (молярное отношение равно 0,5) наблюдается полное обесцвечивание раствора и осадка. Поэтому мы можем заключить, что все количество $Cu^{++}$ перешло в осадок в виде $Cu_2P_2O_7$. Это соответствует стехиометрии точки *I* [см. уравнение (4)].

При дальнейшем добавлении раствора $Na_4P_2O_7$ можно было бы ожидать [7] постепенного растворения осадка в избытке пирофосфата натрия и, следовательно, относительного повышения электропроводности, главным образом, за счет увеличения количества ионов $P_2O_7^{4-}$ и $Na^+$ в растворе. В действительности же мы наблюдаем, большей частью (табл. 3—8), резкое уменьшение удельной электропроводности до точки *IV*, соответствующей молярному отношению $Na_4P_2O_7$ к $CuSO_4$, равному 2 : 3. Это можно объяснить постепенным образованием на этом участке соединений состава $Na_2Cu_3(P_2O_7)_2$ по реакции

$$Na_4P_2O_7 + 3Cu_2P_2O_7 = 2Na_2Cu_3(P_2O_7)_2, \quad (5)$$

благодаря чему продолжается выход добавляемых ионов $P_2O_7^{4-}$ из раствора, не компенсируемый уже частично (как это было правее точки *I*) образованием сульфата натрия, т. е. происходит разбавление наличного $Na_2SO_4$ и соответствующее понижение $\varkappa$.

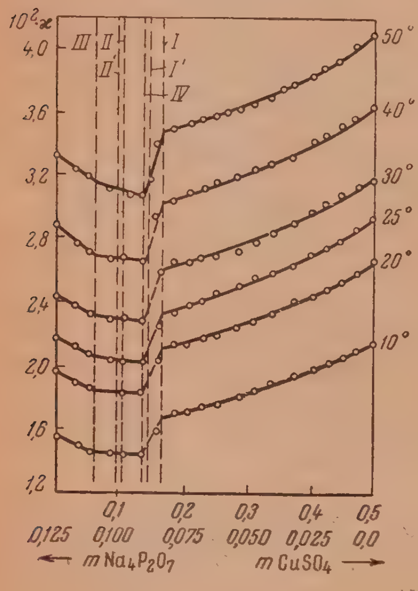



Рис. 5

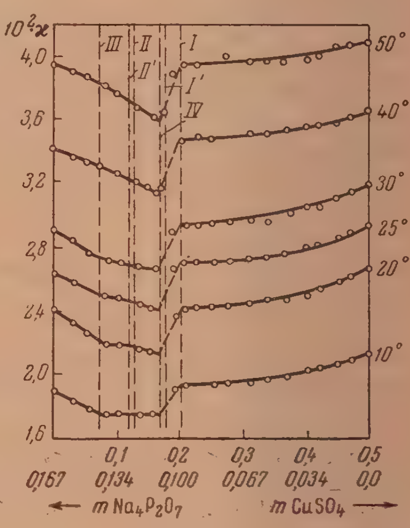



Рис. 6

Бассет [2] сообщает, что им были получены малорастворимые двойные соли пирофосфатов натрия и меди состава $Na_4P_2O_7 \cdot 4Cu_2P_2O_7 \cdot 17H_2O$ и $8Na_4P_2O_7 \cdot 7Cu_2P_2O_7 \cdot 13H_2O$ (отвечающие им молярные отношения отмечены на графиках рис. 1—8 соответственно *I'* и *II'*). Он считает также, что эти «двойные соли представляют в некоторых случаях пределы в сериях твердых растворов». Судя по отсутствию изломов на кривых удельной электропроводности в точках *I'* и *II'*, следует полагать, что полученные Бассетом соли не являются предельными, а представляют собой некоторые случайные твердые растворы *— смеси $Cu_2P_2O_7$ и $Na_2Cu_3(P_2O_7)_2$ для *I'*, а также $Na_2Cu_3(P_2O_7)_2$ и $Na_6Cu(P_2O_7)_2$ для *II'* [см. ниже о комплексе $Na_6Cu(P_2O_7)_2$].

Последнее соединение в точности соответствует излому кривой удельной электропроводности в точке *III*. Оно было получено Бассетом в виде темносиних кристаллов состава $Na_6Cu(P_2O_7)_2 \cdot 16H_2O$. Молярное отношение пирофосфата натрия к сульфату меди в точке *III*, которая соответ-

* Бассет приготовлял смешанные пирофосфаты Cu и Na длительным (иногда порядка месяцев) настаиванием $Cu_2P_2O_7$ в растворах $Na_4P_2O_7$. Из его работы не ясно, не изменялся ли состав кристаллов с течением времени.

ствует началу выпадения осадка при добавлении $CuSO_4$ к раствору $Na_4P_2O_7$ при комнатной температуре, равно 2 : 1, т. е. существенно отличается от предполагаемого обычно по уравнению (3) 1 : 1. Это заставляет считать, что при образовании комплексного соединения при добавлении $CuSO_4$ к раствору $Na_4P_2O_7$ имеет место не реакция (3), а другая:

$$2Na_4P_2O_7 + CuSO_4 \leftarrow Na_6Cu(P_2O_7)_2 + Na_2SO_4. \quad (6)$$

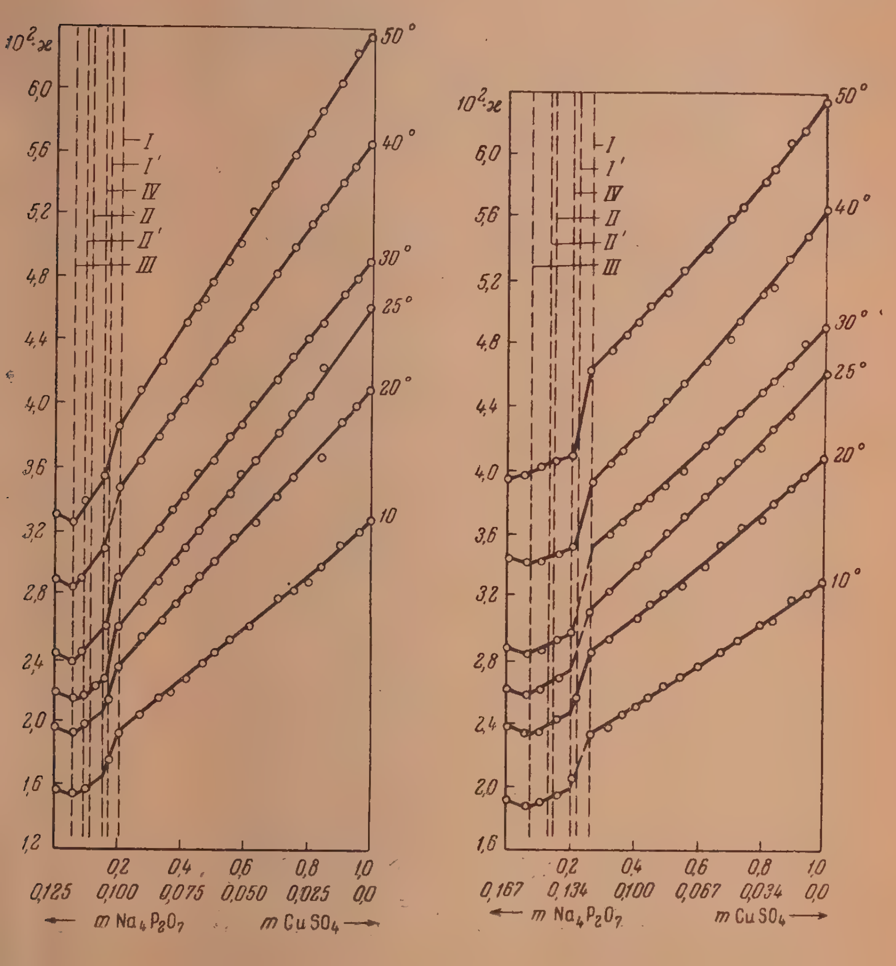



Рис. 7 Рис. 8

Существование соединения $Na_2CuP_2O_7$ вообще маловероятно в концентрированных растворах * по следующим соображениям. Структура

* В сильно разведенных растворах оно возможно, так как в них первые две ступени диссоциации полностью или существенно реализованы, что делает возможным полное или частичное *цис*-замещение (см. ниже). Соединения типа $Na_2Me^{II}P_2O_7$ были найдены в сильно разведенных ($5 \cdot 10^{-4} m$ и менее) растворах [11]. В частности, $Na_2CuP_2O_7$ начинает обнаруживаться при концентрациях менее $1 \cdot 10^{-3}$ $m$ $Na_4P_2O_7$, т. е. при диссоциации $Na_4P_2O_7$, большей 50% [12], когда первые два иона $Na_4P_2O_7$ полностью удалены. Окончательное исчезновение $Na_6Cu(P_2O_7)_2$ имело место около $10^{-4}$ $m$ $Na_4P_2O_7$, т. е. при степени диссоциации последнего, близкой к 100%.

$H_4P_2O_7$, как известно [9], представляется следующим образом:

$$\begin{matrix}H\\ \\H\end{matrix}\left[\begin{matrix}O\\O\\O\end{matrix}\!\!>P-O-P<\!\!\begin{matrix}O\\O\\O\end{matrix}\right]\begin{matrix}H\\ \\H\end{matrix} \equiv \begin{matrix}H\\ \\H\end{matrix}\left[R\right]\begin{matrix}H\\ \\H\end{matrix}.$$

Константы диссоциации ее [10] ($1{,}4\cdot10^{-1}$; $1{,}1\cdot10^{-2}$; $2{,}9\cdot10^{-7}$; $3{,}6\cdot10^{-9}$) таковы, что две первые резко отличаются от последних, так что последовательно диссоциируют ионы $H^+$, находящиеся в *транс*-положении. Их едва ли может заместить двухвалентный катион $Cu^{++}$ (молекуле потребовалось бы значительно деформироваться с образованием кольца).

Что касается соединения $Na_6[Cu(P_2O_7)_2]$, то в его построении отсутствуют структурные затруднения:

$$\begin{matrix}Na\\Na\end{matrix}\left[R\right]\overset{Na}{\overline{\quad\quad}}\,Cu\,\overset{Na}{\overline{\quad\quad}}\left[R\right]\begin{matrix}Na\\Na\end{matrix} \equiv Na_6[Cu(P_2O_7)_2].$$

Следующая ступень, как пояснено, возможна только для *транс*-положения, т. е. в данном случае одновременно для всех внешних атомов, т. е. получится

$$Cu\left[R\right]\overset{Na}{\overline{\quad\quad}}\,Cu\,\overset{Na}{\overline{\quad\quad}}\left[R\right]Cu \equiv Na_2Cu_3(P_2O_7)_2 \equiv Na_2Cu_2[Cu(P_2O_7)_2].$$

Таким образом три излома на кривой электропроводности отвечают последовательно (слева направо на рис. 1—8) соединениям:

$$Na_6Cu(P_2O_7)_2,\ Na_2Cu_3(P_2O_7)_2,\ Cu_2P_2O_7.$$

## Обнаружение изменений, происходящих в непроводящих осадках

Рассмотрим, например, изотерму электропроводности (рис. 3) в случає смешения $0{,}125\,m$ $Na_4P_2O_7$ и $0{,}25\,m$ $CuSO_4$. Изменения концентраций и количества реагирующих веществ ясны из соответствующих уравнений:

$$2Na_4P_2O_7 + CuSO_4 = Na_6Cu(P_2O_7)_2 + Na_2SO_4, \qquad (III$$

4 объема 1 объем $\frac{1}{5}\,0{,}25m$ $\frac{1}{5}\,0{,}25m$
$0{,}125\ m$ $0{,}25\ m$

$$2Na_4P_2O_7 + 3CuSO_4 = \downarrow Na_2Cu_3(P_2O_7)_2 + 3Na_2SO_4, \qquad (IV$$

4 объема 3 объема $\frac{1}{7}\,0{,}25m$ $\frac{3}{7}\,0{,}25m$
$0{,}125m$ $0{,}25m$

$$Na_4P_2O_7 + 2CuSO_4 = \downarrow Cu_2P_2O_7 + 2Na_2SO_4. \qquad (I$$

1 объем 1 объем $\frac{1}{2}\,0{,}125m$ $\frac{1}{2}\,0{,}25m$
$0{,}125m$ $0{,}25m$

На рис. 10 по ординате отмечены концентрации продуктов реакции соответствующие этим уравнениям (площади, соответствующие непрово дящим осадкам, заштрихованы). Как видно, изменение концентраци электропроводящих компонентов происходит при изменении состав раствора не с постоянной скоростью и имеет изломы в местах, соответ ствующих образованию рассмотренных выше соединений. Особого вни мания заслуживает участок *IV—I*, где, по нашему предположени электропроводность обусловлена только растворенным $Na_2SO_4$.

На рис. 3 пунктиром (*ab*) нанесена электропроводность $Na_2SO_4$ пр изменении концентрации от 0 до 0,25 *m* при 18° С. Видно, что накло участка *IV—I* приблизительно совпадает с наклоном пунктирной кри вой. Последнее подтверждает сделанное предположение *.

---

* Участок *IV—I* изотермы удельной электропроводности для 20° оказался ниж кривой $Na_2SO_4$ для 18° вследствие понижения проводимости, вызванного присутстви осадка.

Изменения в осадке обнаруживаются, таким образом, потому, что они отражаются на составе (и, соответственно, электропроводности) раствора над осадком.

Отметим, что этот метод вообще может оказаться полезным в случаях, когда прямые определения состава осадков невозможны или затруднительны. Более того, последние не могут доказать образование определенного соединения [3].

## Соединения, образование которых в растворе отрицается

Могло ли остаться необнаруженным при изучении системы данным методом образование упоминавшихся выше соединений:

$$Na_2CuP_2O_7,\quad Na_4P_2O_7\cdot 4Cu_2P_2O_7\cdot 17H_2O,\quad 8Na_4P_2O_7\cdot 7Cu_2P_2O_7\cdot 13H_2O$$

в растворе или в осадке*?

Напишем соответствующие уравнения реакций и отложим концентрации предполагаемых продуктов реакций на разрезах $II$, $I'$ и $II'$ рис. 10:

$$\underset{\substack{2\text{ объема}\\0{,}125\,m}}{Na_4P_2O_7} + \underset{\substack{1\text{ объем}\\0{,}25m}}{CuSO_4} = \underset{\frac{2}{3}0{,}125m}{Na_2CuP_2O_7} + \underset{\frac{1}{3}0{,}25m}{Na_2SO_4}, \qquad (II)$$

$$\underset{\substack{15\text{ объемов}\\0{,}125\,m}}{15Na_4P_2O_7} + \underset{\substack{7\text{ объемов}\\0{,}25\,m}}{14CuSO_4} = \downarrow \underset{\frac{15}{22}0{,}125m}{8Na_4P_2O_7\cdot 7Cu_2P_2O_7} + \underset{\frac{7}{22}0{,}25m}{14Na_2SO_4}, \qquad (II')$$

$$\underset{\substack{5\text{ объемов}\\0{,}125\,m}}{5Na_4P_2O_7} + \underset{\substack{4\text{ объема}\\0{,}25m}}{8CuSO_4} = \downarrow \underset{\frac{5}{9}0{,}125m}{Na_4P_2O_7\cdot 4Cu_2P_2O_7} + \underset{\frac{4}{9}0{,}25m}{8Na_2SO_4}. \qquad (I')$$

Легко показать, что образование соединений $Na_2CuP_2O_7$ или $8Na_4P_2O_7\cdot 7Cu_2P_2O_7$ дало бы изломы на изотерме электропроводности как в случае, если бы они обладали ионной проводимостью, так и в случае перехода их в осадок.

Действительно, в первом случае ($Na_2CuP_2O_7$ – хорошо растворимое соединение) состав электропроводных компонентов изображался бы кривой *abc*, а во втором случае — *adc* (соответственно для $8Na_4P_2O_7\cdot 7Cu_2P_2O_7$ — *aec* и *afc* и для совместного образования этих соединений *aebc*, *afbc*, *aedc* и *afdc* — в зависимости от их нахождения в осадке или в растворе).

Таким образом сама кривая концентраций имела бы изломы в точках $II$ и $II'$. На изотерме электропроводности эти изломы, как правило, бывают еще более резко выраженными (ср. изломы в точках $I$ рис. 3 и 10). М. А. Клочко [3] указывает, что в случае образования проводящего соединения изотерма электропроводности в частном случае может и не иметь излома при какой-либо одной температуре, но при измерениях, произведенных (как в нашем случае) в достаточно широком интервале температур, этот излом должен был быть неминуемо обнаружен.

Добавим еще, что против образования соединения $Na_4Cu_2(P_2O_7)_2$ или $Na_2CuP_2O_7$ (при изученных концентрациях растворов) говорят наблюдения над окраской раствора: синяя окраска раствора исчезает окончательно только в интервале $IV$—$I$, но не претерпевает существенных изменений в точке $II$.

---

* В результате явлений изоморфизма не является невероятным образование отдельных кристаллов такого состава из перечисленных выше трех соединени.

Не приводя всех рассуждений, аналогичных только-что изложенным, укажем, что образование соединения $Na_4P_2O_7 \cdot 4Cu_2P_2O_7$ вызвало бы появление излома на кривой электропроводности только при условии значительной растворимости этого соединения (*chi*), тогда как в случае нахождения этого соединения полностью в осадке кривая концентраций электропроводных компонентов (здесь только $Na_2SO_4$) не изменилась бы (*cki*).

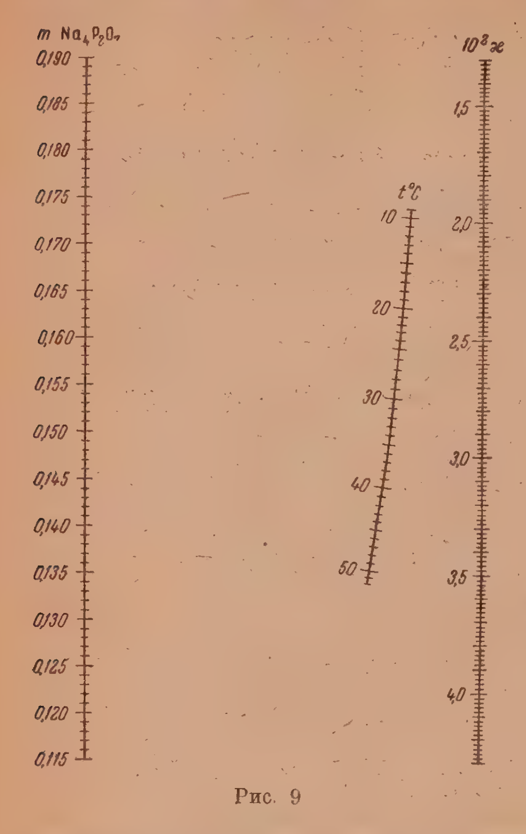


Рис. 9

Вообще, если в трехкомпонентной системе *ABC* компоненты *B* и *C* образуют между собой *n* непроводящих соединений (осадков) $B_1C_1$, $B_2C_2$, $B_3C_3$, ... (рис. 11 и 12), то из них методом электропроводности не могут быть обнаружены $n - 2$.

В применении к рис. 10 это означает, что в случае образования пяти труднорастворимых осадков $8Na_4P_2O_7 \cdot 7Cu_2P_2O_7$, $Na_2CuP_2O_7$, $Na_2Cu_3(P_2O_7)_2$, $Na_4P_2O_7 \cdot 4Cu_2P_2O_7$, $Cu_2P_2O_7$ (ломаная *afdcki*) были бы обнаружены только первое и последнее из перечисленных соединений.

Повидимому, в последнем случае все промежуточные соединения следовало бы отнести к твердым растворам. Таким образом результаты наших опытов свидетельствуют против образования $8Na_4P_2O_7 \cdot 7Cu_2P_2O_7$ и $Na_4P_2O_7 \cdot 4Cu_2P_2O_7$, как соединений типа двойных солей.

## Влияние температуры и концентрации компонентов на форму изотерм удельной электропроводности

Удельная электропроводность на участке кривой, начиная от чистого раствора $Na_4P_2O_7$ до точки *III* (рис. 1—2), имеет отрицательную кривизну (выпуклость вверх), увеличивающуюся с увеличением отношения исходной концентрации $Na_4P_2O_7$ к исходной концентрации $CuSO_4$ и с возрастанием температуры (рис. 1, 2).

Согласно схемам М. А. Клочко [3] это можно объяснить уменьшением вязкости смеси по сравнению с вязкостью раствора $Na_4P_2O_7$ при образовании смеси $Na_2SO_4$ и $Na_6Cu(P_2O_7)_2$. Подтверждение этого можно до некоторой степени видеть в том, что участок *III—IV*, соответствующий наличию в растворе только смеси $Na_2SO_4$ и $Na_6Cu(P_2O_7)_2$ (без избытка $Na_4P_2O_7$), прямолинеен на всех графиках.

При повышении температуры от 10 до 50° C положительный излом кривой в точке *III*, отвечающий образованию соединения $Na_6Cu(P_2O_7)_2$, постепенно сглаживается (на серии кривых от нижней до верхней почти на каждом рисунке) и затем делается отрицательным (рис. 1—8). Следовательно, температурный коэффициент электропроводности больше для $Na_6Cu(P_2O_7)$, чем для смежных соединений $Na_4P_2O_7$ и $Na_2SO_4$.

Причиной этого, повидимому, является большая гидратация первого соединения (для кристаллогидратов имеем $Na_6Cu(P_2O_7)_2 \cdot 16\,H_2O$, $Na_4P_2O_7 \times 10\,H_2O$, $Na_2SO_4 \cdot 10\,H_2O$).

В свою очередь, более резкое уменьшение гидратации с температурой для $Na_6Cu(P_2O_7)_2$, по сравнению с $Na_4P_2O_7$, ведет к уменьшению вязкости раствора при образовании первого; этим также подтверждается объяснение отрицательной кривизны первого участка.

Температура, при которой излом кривой в точке *III* меняет знак, зависит от концентрации $Na_6Cu(P_2O_7)_2$ и, следовательно, от исходной концентрации $Na_4P_2O_7$. В случае большей концентрации последнего излом меняет свой знак при более низкой температуре. В пределах измеренных температур, т. е. до 50° С при малой исходной концентрации $Na_4P_2O_7$, равной 0,125 *m*, выпрямление этого участка кривой вообще не достигается (рис. 1, 3, 5, 7).

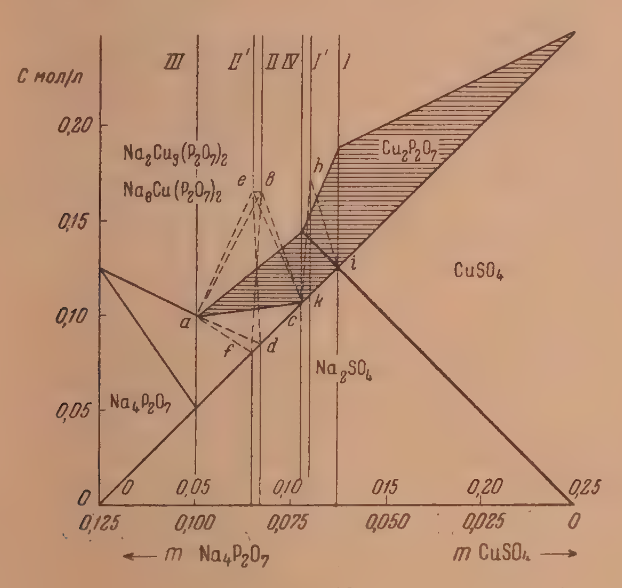



Рис. 10

Для большей концентрации $Na_4P_2O_7$, равной 0,1667 *m*, можно видеть, что концентрация добавляемого $CuSO_4$ влияет в обратном направлении (рис. 2, 4, 6, 8). С увеличением концентрации $CuSO_4$ температура перехода увеличивается от ~40° С для 0,1 *m* раствора до >50° С для 1 *m* раствора (рис. 2, 4, 6, 8), что объясняется более быстрым возрастанием концентрации $Na_2SO_4$ (на рис. 10 тангенс угла наклона прямой *oi* возрастает с увеличением концентрации приливаемого раствора).

Замедление падения проводимости раствора при образовании осадка (участок *III—IV*) вызывается заменой в растворе $Na_6Cu(P_2O_7)_2$ более электропроводным $Na_2SO_4$.

Участок кривой между точками *IV* и *I* довольно труден для измерений электропроводности, видимо, вследствие медленности происходящих здесь реакций (в осадках).

Воспроизводимость улучшается при повышении температуры и более длительном выдерживании смеси в термостате перед измерением при постоянном тщательном перемешивании раствора.

В ряде случаев мы нанесли поэтому этот участок пунктиром [правильнее было бы придать этому участку отрицательную кривизну (рис. 6), так как электропроводность на нем обеспечивается только $Na_2SO_4$].

Наконец, правый участок кривых (от $Cu_2P_2O_7$ до $CuSO_4$) имеет положительную кривизну, что можно объяснить увеличением вязкости раствора при образовании осадка $Cu_2P_2O_7$ [3].

Обсуждение результатов произведенных измерений показывает, что измерение электропроводности водных растворов неорганических солей в пределах концентраций и температур, в которых подозревается образование комплексных соединений, является эффективным приложением физико-химического анализа к обнаружению этих соединений.

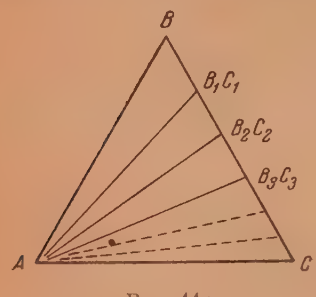



Рис. 11

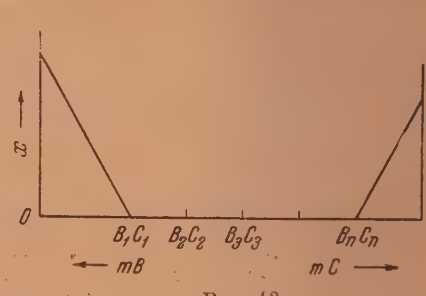



Рис. 12

При этом надо отметить, что образование осадков в таких системах не является помехой для применения метода электропроводности.

Примененный метод окажется, повидимому, еще более полезным в случае реакций между бесцветными соединениями.

## ВЫВОДЫ

1. Исследована удельная электропроводность смешанных водных растворов $CuSO_4$ и $Na_4P_2O_7$ в интервале температур и концентраций, применяемых в гальваностегии.

2. В относительно концентрированном растворе пирофосфата натрия при добавлении к нему раствора сульфата меди образуется $Na_6Cu(P_2O_7)_2$ (а не $Na_2CuP_2O_7$, как упоминается нередко в литературе). При дальнейшем добавлении сульфата меди последовательно образуются: сначала трудно растворимый осадок комплексного соединения $Na_2Cu_3(P_2O_7)_2$, переходящий далее в $Cu_2P_2O_7$.

Горьковский политехнический институт им. А. А. Жданова

Поступила 14.IV.1953

## ЛИТЕРАТУРА

1. P e r s o z, Ann. chim. phys., **20**, 315, 1847; Ann., **65**, 163, 1848; S c h w a r z e n b e r g, Ann., 65, 133, 1848; B a e r, Pogg. Ann., **75**, 152, 1848; F l e i t m a n n u. H e n n e b e r g, Ann. 65, 387, 1848; P a h l, Öfvers. k. Vet. Akad. Förh. **30**, 29, 1873; Bull. Soc. chim., **19**, 115, 1873; Ber. **6**, 1465, 1873, **7**, 478, 1874; S t a n g e, Zs. anorg. Chem. **12**, 456, 1896.
2. H. B a s s e t, W. B e d w e l l, J. H u t c h i n s o n, Journ. Chem., Soc., London 1412, 1936.
3. Н. С. К у р н а к о в, Введение в физико-химический анализ. Изд-во АН СССР М.—Л., 1940.
4. Ю. В. К а р я к и н, Чистые химические реактивы, ГХТИ, 1951.
5. Техническая энциклопедия, Справочник физических и химических технологических величин, т. 4, 1934.
6. L a n d o l t u. B ö r n s t e i n, Phys. chem. Tabellen. I, II основные, 1 дополн 1923.
7. С. В. Г о р б а ч е в, А. В. И з м а й л о в, Журн. физ. химии, **26**, 399, 1952
8. А. И. Л е в и н, Журн. физ. химии, **15**, 948, 1941; Журн. общ. химии, **14**, 31 1944.
9. Ю. В. Х о д а к о в, Элементы электростатической химии, ГХТИ, М.—Л., 1934.
10. G. A b b o t, W. B r a y, Journ. Amer. Chem. Soc., **31**, 729, 1909; C. -B., 2,894, 1909
11. L. R o g e r s, C. R e y n o l d s, Journ. Amer. Chem. Soc., **71**, 2081, 1949.
12. W o t k i n s, H. C. J o n e s, Journ. Amer. Chem. Soc., **37**, 2629, 1915.

# НОВЫЙ МЕТОД ПОЛУЧЕНИЯ ОБРАЗЦОВ ПЕРЕМЕННОГО СОСТАВА И ВОЗМОЖНОСТИ ЕГО ПРИМЕНЕНИЯ

*Д. А. Петров и А. А. Буханова*

В основе процесса, исследованного в этой работе, лежит различие в составах ($c_s$ и $c_l$ на рис. 1) соприкасающихся жидкой ($l$) и твердой ($s$) фаз вещества при кристаллизации.

Различие в составах соприкасающихся фаз проявляется нередко нежелательным образом при проведении технологических процессов.

Одним из таких нежелательных явлений в металлических сплавах является внутридентритная или внутрикристаллическая ликвация, т. е. неоднородность в кристаллах твердого раствора, вызванная неравномерным распределением его составных частей при затвердевании. Если представлять при этом образование кристаллического зерна как отложение кристаллизующегося вещества слоями на первоначальном зародышевом кристалле, состав зерна будет непрерывно изменяться от его центра к периферии.

Такое зерно представляет в микромасштабах образец переменного состава (рис.2), который в ином виде впервые удалось осуществить С. А. Векшинскому [2] в его тонких пленках переменного состава, напыляемых на стеклянные или другие пластинки в вакууме.

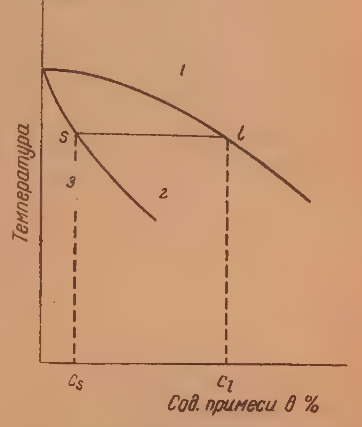



Рис. 1. Иллюстрация явлений, основанных на различии в составах соприкасающихся фаз вещества при затвердевании

Упомянутое выше явление внутрикристаллической ликвации, которое рассматривается по справедливости как помеха в производстве металлических слитков, можно обратить на службу науке, дать ему другое направление, на котором оно может быть использовано для решения некоторых технических задач.

Эта тема и является предметом настоящего сообщения.

## Теория процесса

Если растворимость в твердом состоянии отсутствует (как показано на рис. 3), то из жидкости $l$ выделяется при кристаллизации чистое вещество $A$, состав которого остается неизменным во все время процесса. Так как в жидкости содержится также вещество $B$, которое не переходит в твердую фазу, жидкость непрерывно обогащается этим веществом, а точка ее состава на диаграмме состояния непрерывно смещается вправо от точки $c_l$ в направлении к составу компонента $B$.

Если изменяется растворимость в твердом состоянии (рис. 4), то вещество $A$ выделяется при кристаллизации не в чистом виде, а в виде кристаллов $s$, содержащих вещество $B$.

Если внести в жидкость $l$ (рис. 4) кристаллы чистого вещества $A$, то они будут взаимодействовать с жидкостью до тех пор, пока не достигнут состава $c_s$, если жидкости достаточно много.

Происходящее при этом взаимодействие можно описать реакцией:

$$A + ж_l \rightleftarrows \alpha_s$$

Масса жидкости при этом взаимодействии будет непрерывно уменьшаться, масса твердой фазы непрерывно увеличиваться.

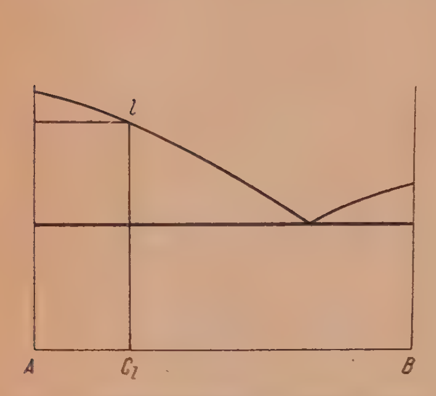



Рис. 3. Кристаллизация чистого вещества (A) из жидкости l

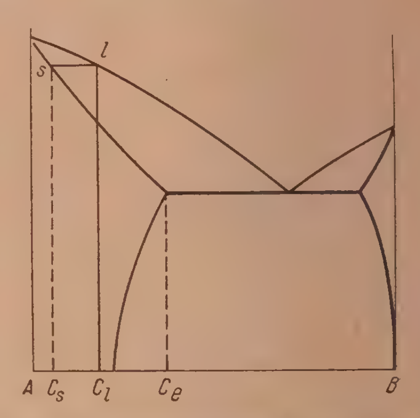



Рис. 4. Кристаллизация твердого раствора из жидкости l

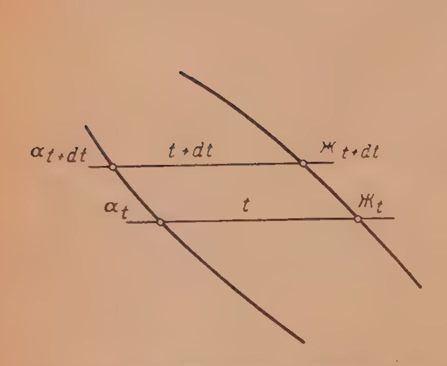



Рис. 5. Кристаллизация твердого раствора из жидкости

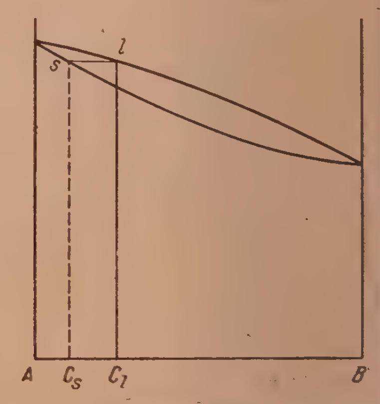



Рис. 6. Образование непрерывной гаммы составов от $c_s$ до B при исключении взаимодействия твердой фазы с расплавом

Сказанное выше приводит нас к рассмотрению процесса превращения жидкости в твердый раствор как протекания двух параллельно идущих процессов (рис. 5):

а) собственно выделения кристаллов твердого раствора при температуре $t$:

$$ж_t \rightleftarrows \alpha_t,$$

б) изменения состава кристаллов $\alpha_{t+dt}$, образовавшихся при более высокой температуре $t + dt$:

$$ж_t + \alpha_{t+dt} \rightarrow \alpha_t,$$



Рис. 2. Микрофотография с отпечатками индентора, нанесенными при измерении микротвердости на шлифе сплава алюминия с 4% меди, свидетельствующая о неравномерном распределении меди в кристалле. Увеличение 300

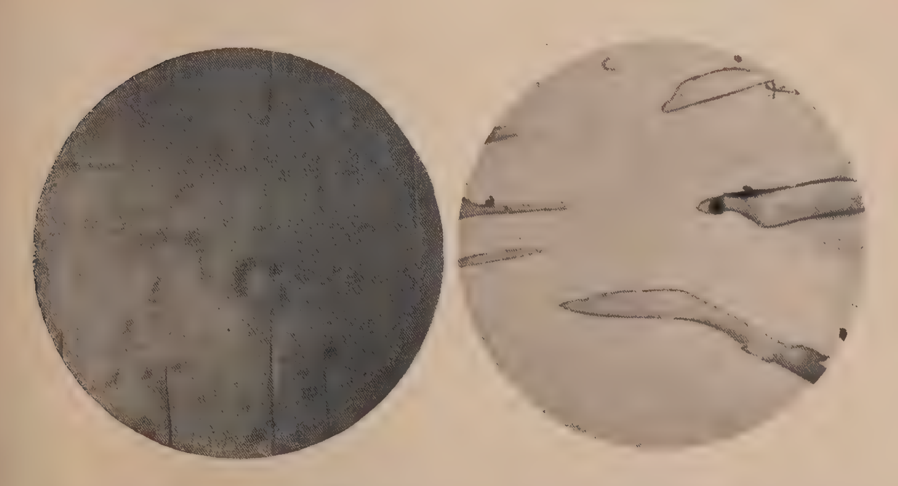


Рис. 19. Микрофотографии шлифов, взятых из различных мест образца переменного состава, полученного из расплава с 0,9% Mn при скорости вытягивания 0,17 мм/мин. Увеличение 300

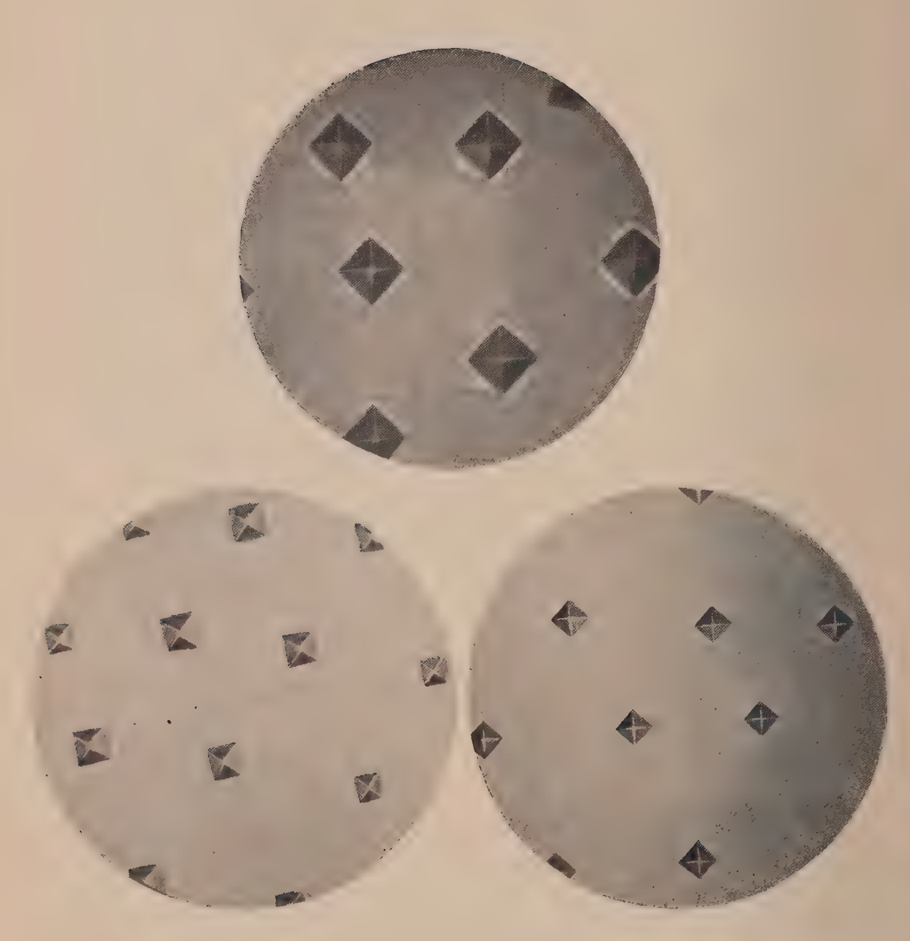


Рис. 16. Микрофотографии с отпечатками, нанесенными при измерении микротвердости на шлифах, взятых из различных мест образца переменного состава, полученного из расплава с 4% меди при скорости вытягивания 0,17 мм/мин. Увеличение 300

Беспрепятственное протекание первого процесса обеспечивается непрерывным понижением температуры на фронте кристаллизации и равномерным распределением оттесняемой твердой фазой примеси по всему объему расплава (диффузией в расплаве).

Беспрепятственное протекание второго процесса предполагает непрерывное взаимодействие выделившейся твердой фазы с расплавом с изменением ее состава.

Если вести кристаллизацию жидкости, непрерывно удаляя образующуюся в ней твердую фазу, взаимодействие последней с расплавом можно практически исключить. Образующиеся в таких условиях кристаллы не будут однородными, а будут представлять, как и при внутрикристаллической ликвации, непрерывную гамму составов (ср. сказанное по поводу рис. 2). Эта гамма составов начинается составом $c_s$ кристаллов, отвечающим началу кристаллизации (рис. 6 и 4), и кончается составом *B* чистого компонента с более низкой температурой плавления (рис. 6) или составом $c_l$ предельно насыщенного при эвтектической температуре твердого раствора (рис. 4).

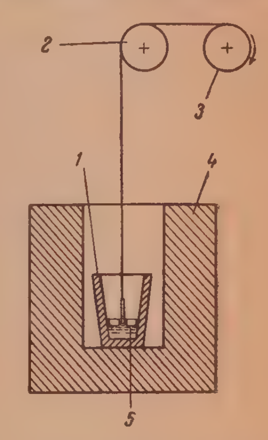



Рис. 7. Схема установки для получения образцов переменного состава. *1* — тигель; *2* — блок; *3* — часовой механизм; *4* — электропечь; *5* — графитовая крышка

Непрерывное удаление образующейся в расплаве твердой фазы удается осуществить, используя, например, известный в технике изготовления монокристаллов метод Чохральского, вытягивания кристаллов из расплава. Применение этого метода позволяет получать образцы с непрерывно изменяющимся составом от одного конца к другому. Такие образцы переменного состава могли бы заменить в экспериментальной работе множество отдельных образцов постоянного состава. Массовое изготовление образцов можно было бы совместить в одной операции. Для изготовления подобных образцов переменного состава нужно в общем то же оборудование, какое применяют при изготовлении монокристаллов

Принципиальная схема этого процесса изображена на рис. 7.

В тигле, находящемся в печи, приготовляется сплав нужного состава. На нитке (стержне) в расплав опускается подвешенная (закрепленная) на ней затравка (в виде небольшого кристаллика, близкого по своему составу к составу сплава). После того как кристаллик несколько оплавится, для чего нужна одна-две минуты, приводят в действие часовой механизм. Механизм должен позволять варьировать скорости вытягивания образца в широких пределах.

Объектом исследования для наших работ были избраны сплавы алюминия с медью главным образом из-за простоты их изготовления. Они почти не взаимодействуют в расплавленном состоянии с воздухом. Все работы с этими сплавами можно поэтому вести без применения вакуумной аппаратуры, на воздухе. В качестве исходных сплавов изготовлялись сплавы с 2, 3 и 4% меди.

Согласно диаграмме состояния алюминий — медь, изображенной на рис. 8, первоначально образующиеся в расплаве с 2% меди кристаллы твердого раствора должны содержать 0,3% меди. Если в такой расплав опускается затравка для вытягивания образца приблизительно того же состава (0,3% Cu), то спустя некоторое время, когда вещество затравки примет температуру расплава, установится равновесие между твердой фазой (затравкой) и расплавом.

После приведения в действие часового механизма затравка будет непрерывно перемещаться вверх, увлекая за собой жидкий столбик расплава

(рис. 9). Высота столбика над уровнем жидкости в тигле установится вполне определенная при данных условиях. Поверхность раздела между твердой и жидкой фазами образует фронт кристаллизации.

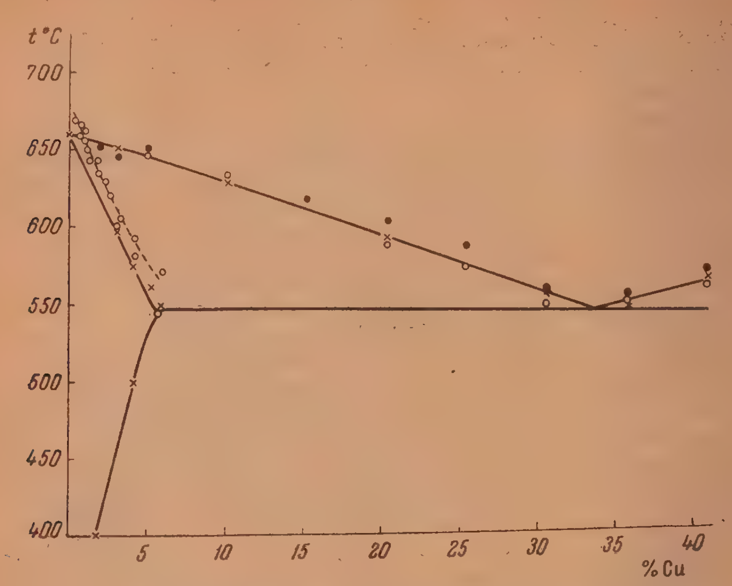



Рис. 8. Диаграмма состояния Al — Cu: × — по данным разных авторов; ○ — по нашим данным

Первые порции затвердевающего на затравке металла — первые кристаллы — будут содержать 0,3% меди в случае сплава с 2% Cu. По мере выделения твердой фазы состав расплава вблизи фронта кристаллизации будет изменяться. Расплав будет обогащаться медью, поскольку содержание ее в твердой фазе меньше. Это изменение состава расплава будет распространяться с определенной скоростью в глубину расплава как вследствие диффузии, так и вследствие конвекции, поскольку несколько более холодные слои расплава вблизи фронта кристаллизации, имея большую плотность, будут опускаться вниз, а более горячие, менее плотные, нижние слои будут подниматься вверх.

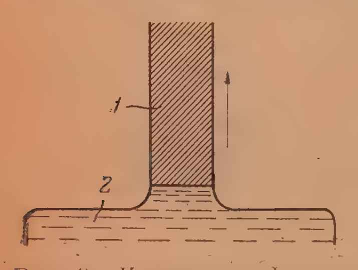



Рис. 9. Положение фронта кристаллизации при вытягивании образца переменного состава из расплава. *1* — твердая фаза; *2* — расплав

Необходимо обеспечить такие условия при вытягивании образца переменного состава, чтобы накапливающаяся возле фронта кристаллизации избыточная медь (вообще примесь) непрерывно отводилась от фронта кристаллизации в глубину расплава и равномерно распределялась по всему его объему, а в соприкосновение с твердой фазой вовлекались все новые и новые порции расплава. Соблюдение этого условия обеспечивается диффузией и конвекционными токами в жидкости. Однако эти процессы протекают очень медленно, и успех работы может быть обеспечен только при условии очень медленного вытягивания образца.

Несоблюдение этого условия будет приводить к чрезмерному обогащению примесью расплава вблизи фронта кристаллизации и увлечению избыточной примеси твердой фазой.

Соблюдению этого условия в сильнейшей мере должно способствовать перемешивание расплава в процессе вытягивания кристалла. Существенно при этом, чтобы перемешивание производилось в направлении, перпендикулярном к оси вытягиваемого образца. В этом случае слои расплава, обогащенные примесью, будут непрерывно увлекаться в сторону и вниз от фронта кристаллизации, а на их место будут поступать слои, не соприкасавшиеся с твердой фазой.

При излишне быстром вытягивании образца оттесненная в расплав примесь собирается в избыточном количестве возле фронта кристаллизации. Расплав становится неоднородным по составу. Возле самой поверх-

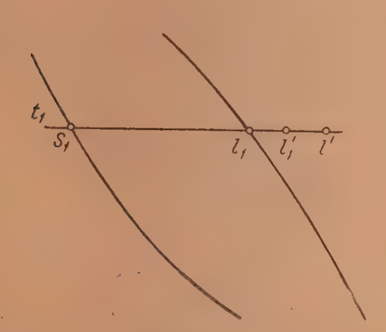



Рис. 10а. Перемещение точки состава жидкости в ненасыщенную область при излишне быстром вытягивании образца

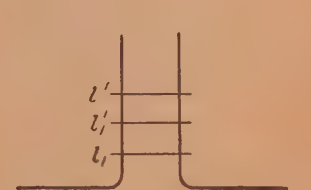



Рис. 10б. Перемещение фронта кристаллизации вверх при излишне быстром вытягивании образца

ности раздела между твердой и жидкой фазами он наиболее обогащен примесью. Точка состава расплава перемещается на диаграмме состояния (рис. 10а) в область ненасыщенной жидкости вправо от точки $l_1$ в некоторое положение $l'$. В соседних нижних слоях жидкость меньше обогащена примесью. Состав этих слоев жидкости отвечает точкам левее $l'$. В еще более нижних слоях обогащение жидкости примесью еще меньше ($l_1'$). В слоях, лежащих близко к уровню основной части расплава в тигле, состав жидкости близок к составу основного расплава ($l_1$). В силу ненасыщенности жидкости выше уровня $l_1$ (рис. 10) фронт кристаллизации будет перемещаться вверх от первоначального положения. Между положениями $l'$ и $l_1$ будет затвердевать расплав, не имевший возможности обмена с основной массой жидкости в тигле. Средний состав затвердевшего слоя будет отвечать составу, близкому к составу $l_1$ исходного сплава. Отдельные зоны внутри этого слоя будут иметь после затвердевания разный состав.

Описанный процесс будет повторяться, так что весь вытянутый образец получится в среднем одинакового состава с неоднородностью по составу в отдельных тонких слоях, практически неуловимой обычными методами химического анализа.

Варьируя скорости вытягивания образца, можно получить все промежуточные по распределению примеси образцы между предельными образцами переменного и постоянного составов.

Большое влияние на успех работы при изготовлении образцов переменного состава может оказать степень перегрева расплава в тигле, определяемая разностью между температурой расплава и температурой на фронте кристаллизации: чем выше перегрев, тем выше будет подниматься фронт кристаллизации над уровнем расплава. Это будет затруднять необходимый обмен между основной массой расплава в тигле и слоями, на-

ходящимися в непосредственной близости к фронту кристаллизации. Перегрев металла должен быть поэтому минимальным.

Важным условием, которое должно быть обеспечено при получении образцов переменного состава, является возможно полное подавление диффузии в твердой фазе, т. е. в самом вытягиваемом образце.

Температура образца вблизи фронта кристаллизации близка к температуре расплава в тигле и отличается от нее только на величину необходимого перегрева. Скорость диффузии в твердой фазе при этих высоких температурах значительна. В результате диффузии может происходить выравнивание концентрации примеси внутри образца, и достигнутое при вытягивании образца распределение примеси может быть нарушено. Необходимо поэтому обеспечить возможно более интенсивное охлаждение вытягиваемого образца непосредственно за фронтом кристаллизации. Наиболее действенной мерой было бы при этом искусственное охлаждение образца струей холодного газа или другим подходящим способом. Это в известной мере усложняет аппаратуру.

Охлаждению образца способствовало бы также применение в качестве держателя затравки металлического стержня с внутренним водяным охлаждением. Вытягивание сравнительно тонкого образца в значительной мере облегчало бы достаточно быстрое его охлаждение без применения специальных мер.

При образцах большого диаметра фронт кристаллизации должен принимать форму выпуклого вверх мениска вследствие более интенсивного охлаждения поверхностных слоев вытягиваемого образца и запаздывания охлаждения сердцевины образца. Если этого желательно избежать, то искусственное охлаждение образца необходимо.

Есть еще один вопрос, который требует должного разрешения при разработке описанного метода получения образцов переменного состава. Это — вопрос о поддержании соответствующей температуры в расплаве в процессе вытягивания образца.

В описанном выше эксперименте с получением образцов из сплавов алюминия с медью температура на фронте кристаллизации изменяется, например, для сплава с 2% меди от 654° (рис. 8) температуры, отвечающей началу кристаллизации алюминия в этом сплаве, и до 548° температуры конца кристаллизации алюминия и начала эвтектической кристаллизации. Температуру на фронте кристаллизации приходится понижать по мере вытягивания образца, по крайней мере, на 100°. Решение подобной задачи сводится к синхронизации скорости вытягивания образца и скорости изменения температуры на фронте кристаллизации. Подобная задача в нашей экспериментальной работе решалась подбором соответствующего режима вытягивания образца и охлаждения плавильной печи при двух-трех предварительных опытах.

Такова в общем теория процесса.

Перейдем теперь к результатам экспериментальной работы.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### Условия и методика эксперимента

Как было сказано, основным объектом исследования в этой работе были сплавы алюминия с 2, 3 и 4% меди. Сплавы изготовлялись в графитовых тиглях в тигельной печи сопротивления, в которой можно получать температуры до 1000°. Вначале всегда расплавлялся алюминий. Затем вводилась медь в виде лигатуры с алюминием, с содержанием меди в ней 32,8%. Навеска сплава составляла 5 г, в отдельных случаях до 15 и 20 г. Алюминий, использованный для приготовления сплавов, содержал 99,98% Al и 0,02% Fe + Si, медь — электролитическая.

После приготовления сплава в тигле на поверхность расплава помещался графитовый диск с двумя отверстиями. Через центральное отверстие вводилась затравка. Оно служило, таким образом, в качестве фильера при вытягивании образца и его форма и размеры определяли форму и размеры поперечного сечения образца. Обычно отверстие представляло круг или овал.

Через второе, нецентральное наклонное отверстие в крышке вводилась хромель-алюмелевая термопара, незащищенный горячий спай которой располагался вблизи фронта кристаллизации. Точность измерения температуры составляла около ±0,5°.

Затравка, приготовленная из чистого алюминия или из сплава алюминия с медью с поперечным сечением по форме отверстия, вводилась в расплав на глубину 1—2 мм. После ее оплавления вводился в действие часовой механизм, позволявший получать скорости вытягивания образца от 0,02 до 20 мм/мин.

Для получения образца равномерного сечения по всей его длине, подбиралась необходимая степень перегрева расплава и соответствующая скорость понижения его температуры в процессе вытягивания образца.

Изменение температуры производилось при помощи автотрансформатора. Фронт кристаллизации находился выше зеркала расплава на 2—4 мм.

Если степень перегрева расплава в процессе вытягивания понижалась, фронт кристаллизации перемещался вниз, и образец утолщался. Наоборот, если степень перегрева повышалась, фронт кристаллизации перемещался вверх, образец становился тоньше. Нормально перегрев составлял от 10 до 15°. Это обеспечивало получение образцов диаметром 3—4 мм.

Длина образцов составляла в среднем 300 мм. Расплав всегда вытягивался в виде образца весь до конца. Перемешивание расплава не производилось. На полученных образцах измерялась твердость и исследовалась макро- и микроструктура по длине образца.

После исследования структуры и измерения твердости образцы разрезались на части длиной 2—4 см (что соответствовало весу в 0,25—0,5 г) для химического анализа на содержание меди. Так как каждая из частей представляла отдельную пробу для химического анализа (т. е. полностью растворялась), данные анализа характеризуют средний химический состав на длине образца в 2—4 см, что следует иметь в виду при обсуждении результатов работы.

## Изменение содержания меди по длине образца

Прежде чем перейти к описанию результатов, попытаемся извлечь некоторые сведения о возможном распределении примеси в образце, используя диаграмму состояния и результаты математического анализа исследуемого процесса, произведенного в работе [1].

Рассмотрим вначале, каково должно быть распределение компонентов сплава вдоль образца, полученного методом вытягивания в идеальных условиях (полнота диффузии в расплаве, обеспечивающая одинаковый состав по всему его объему и непосредственно возле фронта кристаллизации; полное подавление диффузии в самом вытягиваемом образце и т. д.).

Воспользуемся для обсуждения схемой диаграммы состояния на рис. 11, на которой принято, что эвтектическая точка $e$ практически совпадает с ординатой компонента $B$.

Если отсутствует растворимость в твердом состоянии (линия солидуса совпадает с ординатой компонента $A$ — положение *1* на рис. 11), то из расплава состава $c$ в идеальных условиях получается образец, состав которого совпадает вначале, между температурами на фронте кристаллизации $t_1$ и $t_2$, с составом компонента $A$ (линия $A_1A_e$ на рис. 12). Эта часть длины образца может быть определена из диаграммы состояния (рис. 11) из отношения $Bc/AB$. На длине $A_eA$ (рис. 12), определяемой отношением $Ac/AB$ (рис. 11), состав образца совпадает с составом компонента $B$.

Кривая распределения компонентов $A$ и $B$ представляет ломаную линию $A_1A_eB_eB$ на рис. 12.

Если имеет место растворимость в твердом состоянии и положение солидуса отвечает линии *2* на рис. 11, то соответствующая кривая распределения может быть построена при применении способа графического

нахождения величины интеграла в выражении

$$\ln \frac{m_0}{m_1} = \int_{x_1}^{x_0} \frac{}{y-x} dx.$$

(см. в нашей работе [1]), где $m_0$— масса (вес) расплава, $m_1$— масса (вес) еще незатвердевшей части расплава, из которой, зная сечение образца и удельный вес сплава, можно определить длину образца, соответствующую затвердевшей части расплава; $y$ и $x$ — составы находящихся в равновесии жидкой и твердой фаз, определяемые из диаграммы состояния.

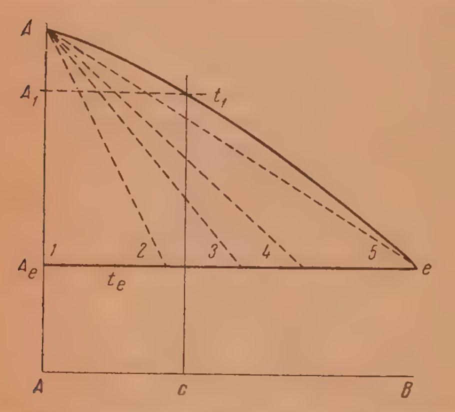



Рис. 11. Диаграмма состояния с различными положениями линии солидуса

Рис. 12. Кривые распределения примеси вдоль длины образца при различных положениях линии солидуса на рис. 11

Задача построения кривой распределения решается следующим образом. Находят из диаграммы состояния значения $y$ и $x$ для нескольких температур, вычисляют отсюда значение $\frac{1}{y-x}$ и строят кривую в координатах $x\ \frac{1}{y-x}$, которую используют для графического определения величины интеграла $\int_{x_1}^{x_0} \frac{1}{y-x} dx$ и т. д. (см. [1]).

Построенные из этих данных кривые распределения, соответствующие положениям *2*, *3*, *4* и *5* солидуса в диаграмме состояния на рис. 11, показаны на рис. 12.

Следует обратить внимание на то, что все кривые вначале круто спадают вниз, проходя вблизи ординаты $A$, что соответствует малым содержаниям компонента $B$ в образце, затем идут заметно более полого, переходя в горизонтальное положение при больших содержаниях компонента $B$.

Это указывает на то, что примесь (компонент $B$) распределяется в рассмотренном случае в сплавах со сравнительно малым содержанием $B$ главным образом в небольшой, конечной, части образца, тогда как в большей части образца содержание $B$ сравнительно малое.

Перейдем к обсуждению экспериментальных кривых для сплавов алюминия с 4 и 2% меди, изображенных на рис. 13, 14.

Были исследованы следующие скорости вытягивания: для сплавов с 4 и 2% меди 6; 3; 2; 1; 0,5; 0,3 и 0,17 мм/мин.; для сплава с 4% меди, кроме того, 0,06 мм/мин., для сплава с 2% меди — 8 мм/мин.

На каждой из диаграмм на рис. 13, 14 вычерчена кривая, вычисленная указанным выше способом графического интегрирования для теоретиче-

ского распределения меди, которое может быть достигнуто в идеальных условиях (полнота диффузии в расплаве и т. д.).

К этим вычисленным кривым близко примыкают экспериментальные кривые для малых скоростей вытягивания (0,06—0,3 мм/мин.) в соответствии с медленностью процессов диффузии, обеспечивающей непрерывное равномерное распределение оттесняемой примеси в расплаве.

Кривые для более высоких скоростей вытягивания занимают на обеих диаграммах положение, близкое к вертикальному. Кривая, отвечающая скорости в 8 мм/мин. для сплава с 2% меди (рис. 14), практически сливается с вертикальной прямой, проходящей при 2% меди.

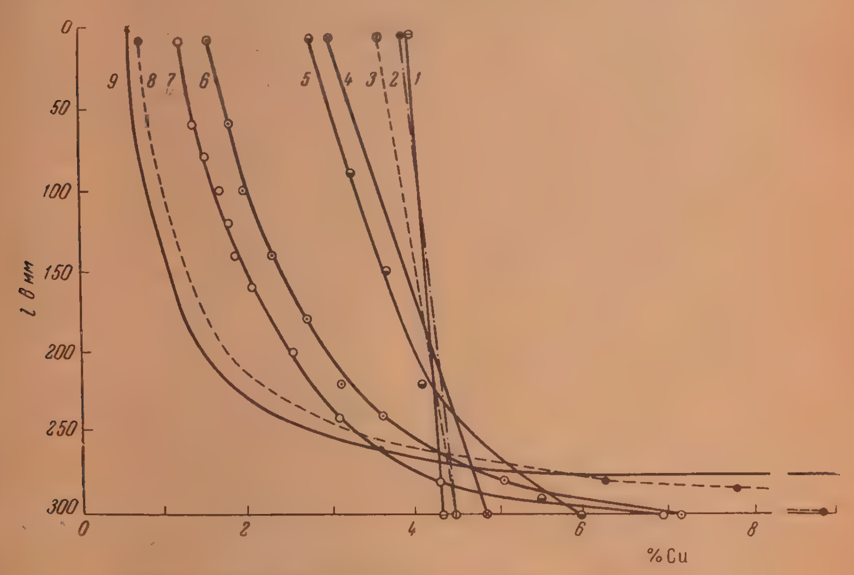



Рис. 13. Кривые распределения меди вдоль длины образца для сплава с 4% меди при разных скоростях вытягивания. *1* — $v$ = 6 мм/мин.; *2*—$v$=3 мм/мин.; *3* — $v$ = 2 мм/мин.; *4* — $v$ = 1 мм/мин.; *5*—$v$= 0,5 мм/мин.; *6*—$v$-0,3 мм/мин.; *7* — $v$ = 0,17 мм/мин.; *8* — 0,06 мм/мин.; *9* — вычисленная кривая

Отсюда следует, что при еще больших скоростях вытягивания (выше 8 мм/мин.) образцы должны получаться постоянного состава по всей длине; неравномерность распределения меди по длине образца в этом случае отсутствует вовсе.

Из данных на рис. 13, 14, построена диаграмма на рис. 15 в координатах: содержание меди — скорость вытягивания, для сплавов с 2 и 4% меди. Кривые на диаграмме ограничивают предельные содержания меди в начальной и конечной частях образца при разных скоростях вытягивания.

При больших скоростях, выше 8 мм/мин. кривые должны слиться в общую линию, что отвечает постоянству содержания меди вдоль образца.

Для сплава с 4% меди был проведен один опыт с перемешиванием расплава при помощи вольфрамовой палочки с загнутым на ее конце погруженным в расплав колечком. Перемешивание производилось вручную путем попеременного погружения и подъема палочки в расплаве. Содержание меди в начале и конце полученного при перемешивании образца составляло ~3 и ~5% вместо 3,9 и 4,3% без перемешивания при той же скорости вытягивания. Точки, отвечающие содержанию меди в начале и конце образца нанесены на диаграмму (рис. 15) и через них проведены пунктирные линии, которые должны отвечать опыту с перемешиванием расплава указанным выше способом.

Точки, соответствующие 3 и 5% меди, на кривой без перемешивания лежат при скорости вытягивания в 1 мм/мин. Отсюда следует, что даже при столь примитивном способе перемешивания, какой был применен в обсуждаемом опыте, длительность опыта может быть сокращена приблизительно в 6 раз.

Элемент времени является весьма существенным в опытах получения образцов переменного состава. Действительно, при скорости вытягивания в 0,06 мм/мин. (для сплава с 4% меди, рис. 13), обеспечивающей близкое

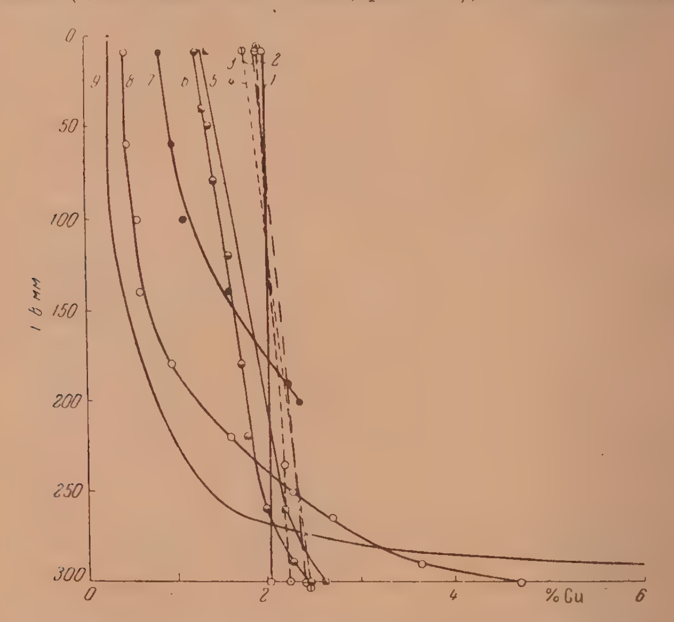



Рис. 14. Кривые распределения меди вдоль длины образца для сплава с 2% меди при разных скоростях вытягивания. *1* — $v = 8$ мм/мин.; *2* — $v = 6$ мм/мин.; *3* — $v = 3$ мм/мин.; *4* — $v = 2$ мм/мин.; *5* — $v = 1$ мм/мин.; *6* — $v = 0{,}5$ мм/мин.; *7* — = $v = 0{,}3$ мм/мин.; *8* — $v = 0{,}17$ мм/мин.

к теоретическому распределение меди вдоль длины образца, время, необходимое для вытягивания образца в 100 мм длиной без перемешивания, составляет $\frac{100}{0{,}06} = 1667$ мин. = ~28 час., т. е. более суток. Применение перемешивания сокращает это время в 6 раз, т. е. до 5 час. Поэтому первоочередной задачей при развитии метода должна явиться разработка аппаратуры, обеспечивающей автоматическое перемешивание расплавов.

На рис. 16 показаны микрофотографии различных участков вдоль длины образца переменного состава, полученного из расплава с 4% меди при скорости вытягивания в 0,17 мм/мин. с нанесенными отпечатками при измерении микротвердости (при нагрузке в 20 г).

Твердость непрерывно возрастает вдоль образца. Почти весь образец представляет однородный твердый раствор переменной концентрации.

## Возможные области применения описанного метода

Как уже было сказано выше, один образец переменного состава может заменить при систематическом изучении свойств сплавов множество образцов постоянного состава. Но, помимо этого, описанный метод может найти ряд других применений, из которых мы назовем наиболее заслуживающие внимания.

а) Построение линий солидуса в диаграмме состояния

Предлагаемый метод может быть использован для построения линий солидуса в диаграмме состояния. Измеряя температуру расплава вблизи фронта кристаллизации, нетрудно указать, какому месту на образце отвечает измеренная температура, наблюдая за перемещением образца при вытягивании. Из нужных мест образца берутся пробы на определение содержания примеси. Данные температурных измерений и результатов анализа позволяют определить кривую солидуса.

Построенная таким образом линия солидуса для сплавов алюминия с медью показана в диаграмме состояния на рис. 8. Она не совпадает с действительной линией солидуса, так как температура измерялась в наших опытах не вблизи фронта кристаллизации, как надлежало бы, а под

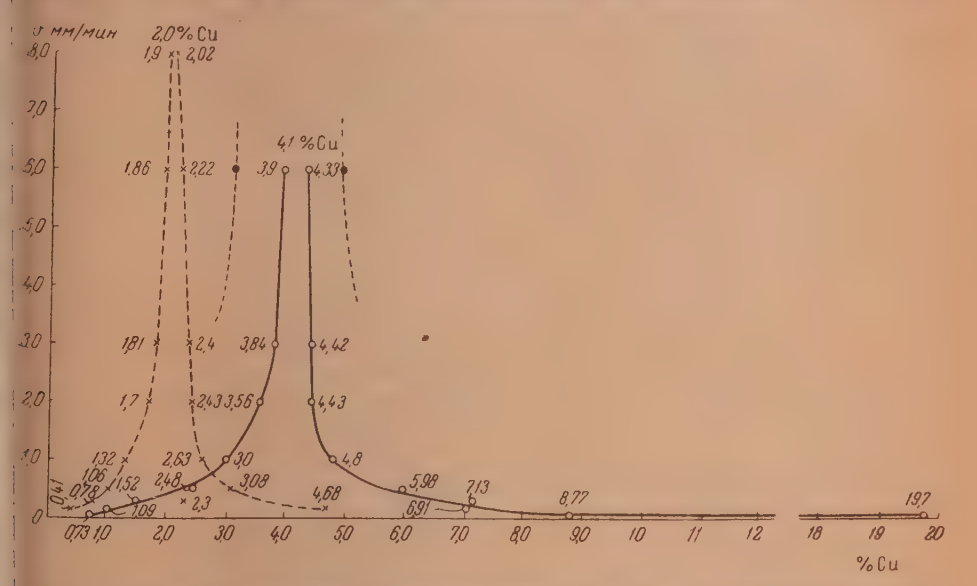



Рис. 15. Диаграмма изменения содержания меди в начале и в конце образца при различных скоростях вытягивания

поверхностью расплава в тигле. Температура здесь выше на 10—15°, чем температура на фронте кристаллизации. Общий ход линии не вызывает, однако, сомнений в том, что при надлежащем измерении температуры метод может быть использован для определения линий солидуса.

б) Определение характера нонвариантной реакции

В ряде случаев температура плавления чистого вещества столь незначительно изменяется при введении добавок, что линии ликвидуса и солидуса практически сливаются в одну общую линию и проходят в диаграмме состояния почти горизонтально. В таких случаях бывает трудно определить характер имеющей место в системе нонвариантной реакции: эвтектическая она или перитектическая (рис. 17). В качестве примера можно привести системы: Mg—Mn, Al — Mn, Al — Cr, Pb — Ca и т. д.

Применение метода вытягивания твердой фазы из расплава позволяет однозначно решить вопрос о характере нонвариантной реакции в этих случаях.

Если имеет место эвтектическая реакция ж $\rightleftarrows \alpha + B$, как на рис. 17 слева, то при вытягивании образца из расплава $b$ верхняя часть образца

будет иметь состав $c_s$, нижняя — $c_e$. Следовательно, в верхней части образца содержание примеси будет меньше, чем в нижней. Если, напротив, имеет место перитектическая реакция: ж + $B \rightleftarrows \alpha$ (рис. 17, справа), то при вытягивании образца из расплава $b$ в верхней части образца будет найдено большее содержание примеси $c_s$, чем в нижней.

Определение характера нонвариантной реакции было проведено нами на сплавах алюминия с марганцем. Диаграмма состояния этой системы вычерчена на рис. 18. Температура, отвечающая нонвариантной реакции в этой системе, отличается от температуры плавления алюминия всего на 1,5—2°. Образец переменного состава был вытянут со скоростью

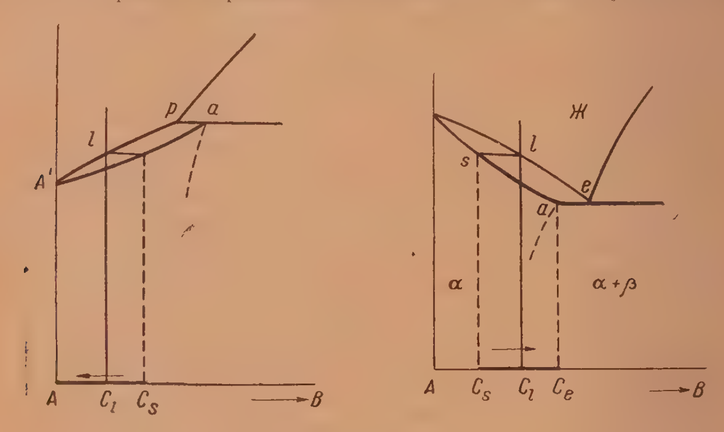



Рис. 17. Распределение примеси вдоль образца переменного состава: от $c_s$ и $c_e$ при эвтектическом (слева) и от $c_s$ и $A$ при перитектическом (справа) характере нонвариантной реакции

0,17 мм/мин. из расплава, содержавшего 0,9% Mn. Анализом было определено в верхней части вытянутого образца содержание Mn в 0,77%, несколько выше средней части образца 0,98% Mn, ниже — 1,01% Mn, и в нижней части образца — 1,19% Mn. Почти весь вытянутый образец был однородным, и избыточный марганец в виде кристаллов $MnAl_6$ был обнаружен лишь на небольшом участке в самой нижней части образца. На рис. 19 показана микрофотография однородной части образца (левая) и микрофотография (справа) структуры самой нижней части образца.

На основании результатов опыта однозначно определяется, что нонвариантная реакция в системе Al — Mn — эвтектического типа ж $\rightleftarrows$ $\rightleftarrows \alpha + MnAl_6$.

### в) Построение линий растворимости в твердом состоянии

Изготовленные образцы переменного состава могут быть применены с успехом для определения растворимости в твердом состоянии. Измеряемыми свойствами сплава могут быть при этом избраны многие. Непосредственно при температурах испытания может быть измерено, например, электрическое сопротивление по методу определения разности потенциалов между двумя перемещающимися вдоль образца контактами с достаточно малым расстоянием между ними. Можно измерять также твердость при соответствующем оснащении прибора для работы при повышенных температурах.

При комнатной температуре могут измеряться различные свойства, в том числе электрическое сопротивление и твердость на образцах, закаленных с высоких температур.

Границы области однородности определяются при подобных измерениях весьма четко по появлению более или менее резкого излома на кривых свойств.

Легко изучать также микро- и рентгеноструктуру на подобных образцах и т. д.

### ) Определение фазового состава многокомпонентных сплавов

Метод вытягивания твердой фазы из расплава может быть применен далее для определения фазового состава многокомпонентных сплавов. На образце переменного состава можно проследить за последовательной

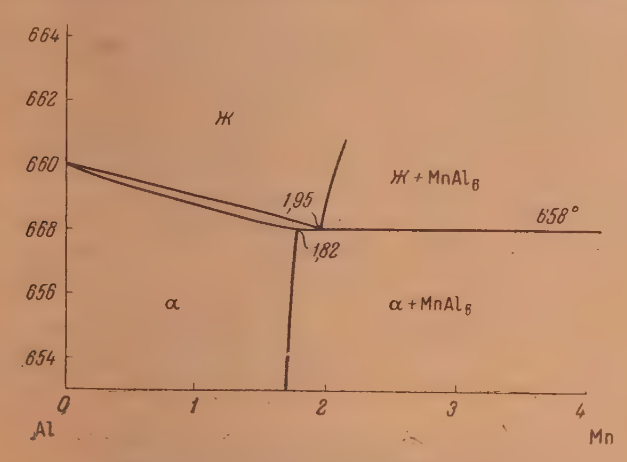



Рис. 18. Диаграмма состояния Al — Mn

кристаллизацией фаз при сравнительно малом содержании примесей. Тогда непосредственный микроскопический анализ исходного продукта затруднителен.

Впрочем, этот вопрос требует специального исследования, и мы, возможно, еще вернемся к нему в дальнейшем.

## ВЫВОДЫ

Разработан новый метод получения образцов переменного состава вытягиванием твердой фазы из расплава.

Обсуждена теория процесса, и проверено применение метода на сплавах алюминия с 2, 3 и 4% меди.

Рассмотрены области применения предложенного метода: построение линий солидуса, линий растворимости в твердом состоянии, определение характера нонвариантных реакций, изучение фазового состава сложных смесей.

Академия наук СССР
Институт металлургии

Поступила
28.VII.1953

## ЛИТЕРАТУРА

Д. А. Петров, Журн. физ. химии. 21, 1449, 1947.
С. А. Векшинский. Новый метод металлографического исследования сплавов, Гостехиздат, Москва, 1944.

# О ВЛИЯНИИ ТЕМПЕРАТУРЫ НА КОНСТАНТЫ УРАВНЕНИЯ КИНЕТИКИ САМОУСКОРЯЮЩЕЙСЯ РЕАКЦИИ

*Ю. В. Ефремов*

Основоположником учения о кинетике самоускоряющихся реакций является Н. А. Шилов, который дал основную формулу скорости разветвленной цепной реакции с учетом убыли исходных продуктов [1]. Эта формула сравнительно хорошо согласуется с экспериментальными данными. Однако нельзя в кинетике самоускоряющихся реакций ограничиться только теми формулами, которые вывел Н. А. Шилов, так как еще во вступительной части к своей монографии он писал: «В заключение я должен заметить, что ввиду относительной новизны многих вопросов, затрагиваемых в моей работе, она никоим образом не может считаться законченной: некоторые задачи только намечены и требуют обширной экспериментальной разработки».

Современное развитие науки требует глубокого изучения скоростей реакций и влияния на них температуры. В настоящий момент учение о самоускоряющихся реакциях продолжает развиваться, формулы уточняться.

Наша работа посвящена экспериментальному исследованию влияния температуры на константы уравнения Н. А. Шилова. Несмотря на важность этого вопроса, он оставался не рассмотренным ни Н. А. Шиловым, ни А. Г. Шафигуллиным [2], ни другими исследователями. Лишь сравнительно недавно этот вопрос затронут С. В. Горбачевым [3].

Мы проводим свои исследования на классическом примере самоускоряющейся реакции, исследованной Н. А. Шиловым [1], реакции окисления щавелевокислого калия перманганатом калия в кислой среде. Эта реакция имеет большое значение с точки зрения кинетики цепных самоускоряющихся реакций в жидкой среде. Эта реакция имеет еще то преимущество, что здесь отсутствует тепловое ускорение и, кроме того, ускорение обусловлено не автокатализом, изучавшимся Оствальдом, а нарастанием количества промежуточного продукта.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для исследования влияния температуры на реакцию, протекающую по схеме

$$2KMnO_4 + 5K_2C_2O_4 + 16CH_3COOH \rightarrow 10CO_2 + 12CH_3COOK + 2Mn(CH_2COO)_2 + 8H_2O,$$

было взято: 20 мл $KMnO_4$ — 0,1*N*; 20 мл $K_2C_2O_4$ — 0,1 *N*; 8 мл $CH_3COOH$ — 1 *N* 48 мл $H_2O$. Раствор марганца приготавливался растворением фиксанала.

Реакция проводилась в термостате при различных температурах. Если температур реакции была выше комнатной, то реагирующие растворы сначала нагревались д требуемой температуры и только после этого сливались. Это дало возможность избе жать течения реакции в тот период, пока растворы еще не приобрели требуемой тем пературы.

Количество продукта реакции определялось по количеству не вступившего в р акцию $KMnO_4$. В определенное время отбиралась проба раствора, приливалась холодному раствору KJ, и выделившийся при этом $J_2$ оттитровывался растворс $Na_2S_2O_3$.

Расчет кривой производился по формулам, приведенным в статье [3]:

$$x_m = \frac{A-B}{2}, \quad (1)$$

$$\left(\frac{dx}{dz}\right)_m = \frac{K}{4}(A+B)^2, \quad (2)$$

$$K_z = \frac{1}{A+B}\ln\frac{A(B+x)}{B(A-x)}, \quad (3)$$

$$z_m = \frac{1}{K(A+B)}\ln\frac{A}{B}, \quad (4)$$

где $x_m$ — концентрация продуктов реакции в точке максимума скорости; $A$ — исходная концентрация $KMnO_4$; $B$ и $K$ — константы уравнения; $z_m$ — время, относящееся к максимуму с корости.

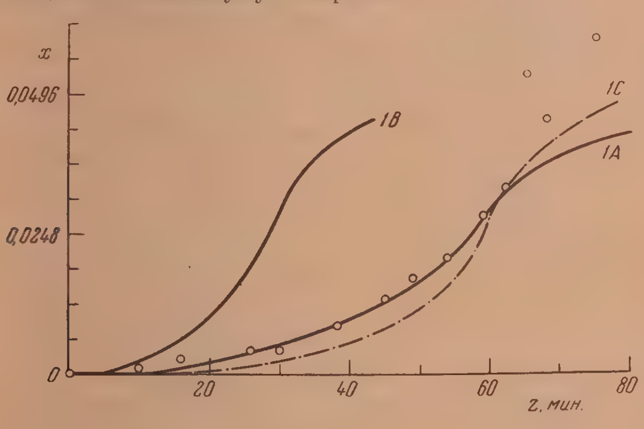



Рис. 1

Теоретическая кривая эксперимента 1 и опытные точки приведены на рис. 1, кривая *1А*. При расчете были приняты следующие экспериментальные величины: $A = 0{,}0632$; $x_m = 0{,}031$; $z_m = 65$ мин.; кривые рассчитывались по формуле (3).

Эксперимент 1 проводился при $t = 28{,}2°$ С. Величина $K$ рассчитывалась по формуле (4):

$$K = \frac{2{,}303}{z_m(A+B)}\lg\frac{A}{B} = \frac{2{,}303}{65\,(0{,}0632+0{,}0011)}\lg\frac{0{,}0632}{0{,}0011} = 0{,}968,$$

где величина $B$ рассчитана по уравнению (1).

Теоретическая кривая хорошо согласуется с опытом до точки максимума скорости. Дальше наблюдается некоторый разброс точек, объясняемый трудностью отбора пробы изучаемого раствора, так как в точке максимума скорости выпадает осадок $MnO_2$.

Следует отметить, что $K$, полученное по формуле (2), не соответствует значению $K$, полученному по формуле (4).

Так, например,

$$\left(\frac{dx}{dz}\right)_{m\,\text{эксп}} \approx \frac{\Delta x}{\Delta z} = \frac{0{,}0062\cdot 8}{25{,}5} = 0{,}00194;$$

но, так как

$$\left(\frac{dx}{dz}\right)_m = \frac{k}{4}(A+B)^2,\ K = \frac{\left(\frac{dx}{dz}\right)_m\cdot 4}{(A+B)^2} = \frac{0{,}00194\cdot 4}{0{,}00403} = 1{,}9.$$

Итак, $K = 1,9$.

Если мы построим график кривой, у которой $K = 1,9$, то получим кривую, изображенную на рис. 1, как *1B*. Здесь $z_{m\ \text{теор}} = \frac{z_{m\ \text{эксп}}}{2}$, как и все прочие точки. Если же мы рассчитаем $B$ из формулы (3):

$$\left(\frac{dx}{dz}\right)_m z_m = \frac{A+B}{4} \ln \frac{A}{B},$$

то получим $B = 0,00002$. Кривая, построенная с этим значением $B$, изображена на рис. 1 штрих-пунктиром *1C*.

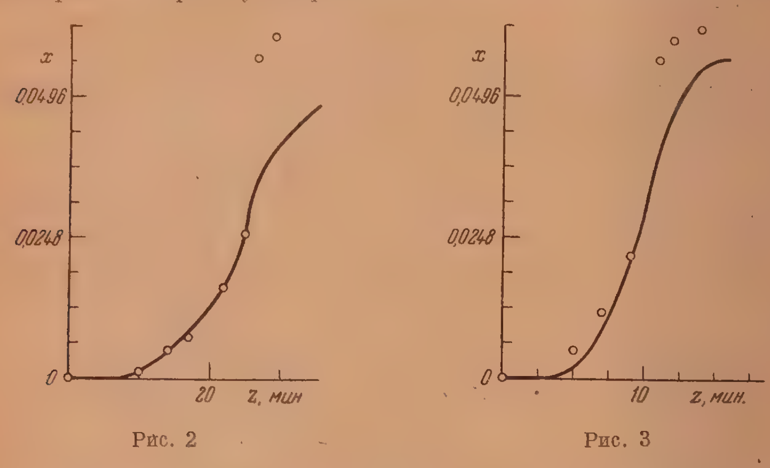


Рис. 2 Рис. 3

На основании проверки согласованности теоретических кривых, рассчитанных по различным формулам, с экспериментальными данными можно сделать вывод:

Наиболее подходящие теоретические величины — это те, которые получены из формулы (3), так как $z_m$ — величина, определяемая более точно, чем $\left(\frac{dx}{dz}\right)_m$.

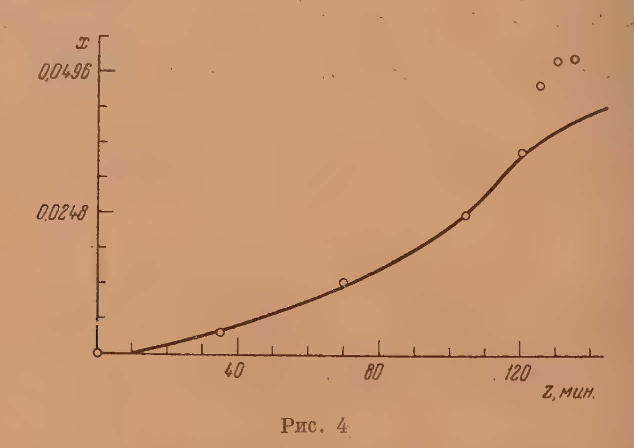


Рис. 4

Эксперимент 2 проводился при $t = 40,2°$ С. Кривая на рис. 2 хорошо согласуется с опытными данными до точки максимума скорости. Ее параметры следующие:

$$A = 0,0632;\ B = 0,0002;\ z_m = 25,6\ \text{мин.};\ K = 3,31,$$

где $K$ определено по формуле:

$$K = \frac{1}{z_m (A+B)} \ln \frac{A}{B}.$$

Эксперимент 3 производился при $t = 51,6°$ C. Расчетные величины таковы:

$$A = 0,0632;\ B = 0,00012;\ z_m = 10 \text{ мин.};\ K = 9,828.$$

Экспериментальные данные сравнительно плохо согласуются с теоретической кривой (рис. 3). $B$ определено графически.

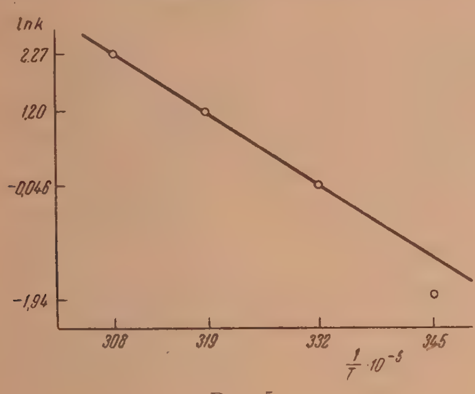



Рис. 5

Эксперимент 4 производился при $t = 17,5°$ C. Исходное количество реагирующих веществ из соображений удобства эксперимента взято другое:

$$A = 0,1264;\quad B = 0,01;\quad z_m = 115 \text{ мин.};\quad K = 0,146.$$

Рассчитанная кривая хорошо согласуется с опытными данными до точки максимума, как это видно на рис. 4.

## ОБСУЖДЕНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ДАННЫХ

Составим таблицу для всех величин различных экспериментов:

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| $t°$ C | 17,5 | 28,2 | 40,2 | 51,6 |
| $K$ | 0,146 | 0,968 | 3,31 | 9,828 |
| $B$ | 0,01 | 0,0011 | 0,0002 | 0,00012 |

Основная цель настоящей работы заключается в том, чтобы доказать линейную зависимость $\lg K$ от $T^{-1}$. В теории Н. А. Шилова уравнение выводится из условия, что одна из реакций является медленной. Отсюда следует, что она должна подчиняться уравнению Аррениуса — Вант-Гоффа, т. е.

$$K = z_0 e^{-E/RT}$$

или

$$\ln K = K_1 - \frac{E}{R} \frac{1}{T}; \tag{5}$$

$E$ — энергия активации молекулы.

Определяя энергию активации $E$ (равную здесь приблизительно 19 500 кал), находим $\ln K$:

$$\ln K = 44{,}821 - \frac{19\,500}{RT}.$$

Зависимость $\ln K$ от $\frac{1}{T}$ изображена на рис. 5.

Рассматривая этот график, можно сказать, что согласование теории с опытными данными хорошее. Все три точки кривых, снятых при сравнительно низких температурах, лежат на одной прямой, исключая четвертую, самую нижнюю точку. Она принадлежит кривой, снятой при более низкой температуре.

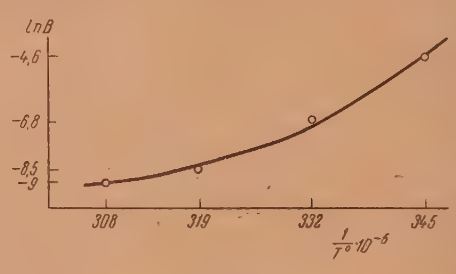



Рис. 6

Что касается зависимости $\ln B$ от $\frac{1}{T}$ (рис. 6), то, как и следовало ожидать, она носит только приблизительно линейный характер.

## ВЫВОДЫ

На основании изучения кинетики реакции окисления щавелевокислого калия перманганатом калия при различных температурах, можно придти к следующим заключениям:

1. Ход реакции не полностью и не точно отражается уравнениями Н. А. Шилова. Кривые сравнительно хорошо рассчитываются до точки максимальной скорости и хуже после точки максимальной скорости.

В общем кривые при сравнительно низких температурах рассчитываются лучше, чем кривые, полученные при более высокой температуре.

2. Установлено, что зависимость $\ln K$ от $\frac{1}{T}$ носит линейный характер. Это даст возможность определять $K$ теоретически по формуле (5) для любых температур.

3. Показано, что зависимость $\ln B$ от $\frac{1}{T}$ не имеет строго линейного характера, как зависимость $\ln K$ от $\frac{1}{T}$, и расположение экспериментальных точек обнаруживает систематическое отклонение от линейности

Химико-технологический институт
им. Д. И. Менделеева
Москва

Поступила
23. VI. 1952

## ЛИТЕРАТУРА

1. Н. А. Шилов, О сопряженных реакциях, Москва, 1905.
2. Н. Г. Шафигуллин. Труды Каз. ун-та, кн. 3, 61, 1951.
3. С. В. Горбачев, Журн. физ. химии, 26, 1504, 1952.

# ДИСКУССИЯ

## О МЕТОДАХ ИССЛЕДОВАНИЯ РАССЕИВАЮЩЕЙ СПОСОБНОСТИ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

*А. В. Измайлов*

Под термином рассеивающая способность подразумевается свойство электролитов давать при катодном выделении металлов равномерный по толщине осадок на рельефной поверхности покрываемого изделия. Равномерность толщины слоя выделенного металла является важнейшим показателем качества гальванотехнического покрытия и определяется величиной рассеивающей способности гальванической ванны. Несмотря на то что вопрос об электролитическом покрытии поверхности изделия неправильной формы является одним из фундаментальных вопросов гальванотехники, тем не менее до сего времени отсутствует ясность в понимании природы рассеивающей способности.

Неравномерность толщины и структуры осадка, получаемого в гальванической ванне на рельефном катоде, обуславливается рядом факторов. Благодаря своему большому практическому и принципиальному значению вопрос о природе катодного распределения металла привлек к себе внимание многочисленных исследователей.

По этому вопросу имеются обзорные статьи Н. П. Федотьева и А. И. Евтюхина [1], Юнга и Цменковского [2]. Эти вопросы также хорошо изложены в книгах Н. Т. Кудрявцева [3], В. И. Лайнера и Н. Т. Кудрявцева [4], Биллитера [5], Ю. Б. Баймакова [6]. В настоящей статье дается критический анализ этих работ.

Наиболее полное исследование по катодному распределению металла было проведено Херингом и Блюмом [7]. «Рассеивающая способность» авторами определяется как «отклонение (в процентах) распределения металла от первичного распределения тока». Количественный показатель рассеивающей способности $T$ может быть вычислен двумя способами: 1) на основании измерения катодной поляризации и электропроводности раствора; 2) непосредственным взвешиванием осадка на равноудаленных частях катода.

Для случая измерения катодной поляризации и электропроводности авторы дают следующую формулу:

$$T = 100\left[1 - \frac{D_n}{D_f}\left(1 - \frac{1}{KR_n}\,\frac{(e_f - e_n)}{I_f}\right)\right], \qquad (1)$$

где $\frac{D_n}{D_f}$ — отношение катодных выходов по току на ближнем и дальнем катоде; $K$ — первичное распределение токов (расстояний); $e_f$ — потенциал на дальнем катоде; $e_n$ — потенциал на ближнем катоде; $I_f$ — плотность тока на дальнем катоде; $R_n$ — омическое сопротивление раствора от анода до ближнего катода.

Из этого уравнения следует, что рассеивающая способность зависит от ряда факторов:

1. От скорости изменения катодной поляризации с плотностью тока $\frac{e_f - e_n}{I_f}$ (т. е. от $I$—$E$-кривой). Чем больше численная величина этого отношения, т. е. чем больше наклон кривой поляризации, тем больше рассеивающая способность электролита. Таким образом рассеивающая способность находится в прямой зависимости от катодной поляризации. Все факторы, которые косвенно или непосредственно способствуют повышению катодной поляризации, улучшают рассеивающую способность, и наоборот.

2. От удельного сопротивления электролита $R_n$ (величина $R_n$ — обратная удельной электропроводности). Чем больше электропроводность, тем лучше рассеивающая способность.

3. От катодного выхода по току при различных плотностях тока $D_n$, $D_f$.

4. От постоянной $K$, которая определяется конструкцией применяемого сосуда.
По второму способу рассеивающая способность определяется, как

$$T = \frac{K - \frac{M_n}{M_f}}{K} \cdot 100, \quad (2)$$

где $T$ — рассеивающая способность в процентах; $K$ — первичное распределение тока (отношение расстояний до ближнего и дальнего катода); $M_n$ — вес металлического осадка на ближнем катоде, $M_f$ — вес металлического осадка на дальнем катоде.

Как показывает уравнение (2), наивысшее значение $T$ будет достигаться при $\frac{M_n}{M_f} = 1$. Кроме того, значение $T$ зависит от принятой в опыте величины $K$. Так, например, при $K = 5$ наивысшее значение $T = 80\%$, при $K = 4$ это значение будет $T = 75\%$ и т. д. Следовательно, результаты опыта являются условными.

Если отношение $\frac{M_n}{M_f} = K$, то $T = 0$. При отношении $\frac{M_n}{M_f} > K$ получается случай с отрицательной рассеивающей способностью, не имеющий физического смысла.

В подтверждение своей теории Херинг и Блюм провели ряд экспериментов. Сосудом для измерения рассеивающей способности электролита служил эбонитовый ящи с катодами (пластинки), расположенными параллельно по разным сторонам от анод и отстоящими от него на расстояниях соответственно: $l_n = 100$ мм и $l_f = 500$ $l_f/l_n = 5:1$. Измерения показали, что плотности тока и потенциалы были одинаковы на всей поверхности каждого катода.

При помощи такого прибора можно определить рассеивающую способность либ по привесу катодов на основании уравнения (2), либо по измерениям катодных поте циалов на основании уравнения (1). По данным Херинга и Блюма вычисленные им величины рассеивающей способности для одного из электролитов по весу катодны осадков и по результатам определения катодных потенциалов показывают незначи тельную разницу.

Метод Херинга и Блюма был применен в работе Н. Т. Кудрявцева, В. П. Пе ровой и Р. М. Левинзон [3] при исследовании зависимости рассеивающей способност от состава электролита в медных и цинковых (кислых и цианистых) электролита Однако, как отмечает Н. Т. Кудрявцев, в этих опытах, проведенных в большом числ было обнаружено, что, во-первых, результаты измерения рассеивающей способност не всегда воспроизводятся при повторении тех же условий электролиза и, во-вторы данные, вычисленные по весу осадков и на основе определения потенциалов (с учет выхода металла по току), часто очень расходятся. Величины рассеивающей спосо ности получаются неодинаковыми, если продолжительность опытов была различно хотя бы и при прочих равных условиях электролиза. Невоспроизводимость резул татов определения рассеивающей способности по методу Херинга и Блюма набл далась также в работе Н. П. Егоровой [3] при исследовании никелевых электролито

Ле-Пан [8] видоизменил выражения для рассеивающей способности, данн Херингом и Блюмом, сделав их менее зависимыми от коэффициента первичного ра пределения тока $K$. Для этого он ввел понятие об идеальной рассеивающей спосо ности, соответствующей равномерному распределению металла на всех катодн участках; иначе говоря, соответствующей отношению распределения металла, ра ному единице. Таким образом численные значения рассеивающей способности буд увеличиваться вместе с величиной $K$, и приближаться к 100% при бесконечно больш значении $K$.

Введенное в [8] понятие рассеивающего коэффициента полезного действия (к. п. $T'$ определяется как отношение фактически полученной рассеивающей способно $K$ к идеально возможной.

Фактическая рассеивающая способность равна

$$100\,\frac{K - \text{отношение распределения металла}}{K}.$$

Идеальная рассеивающая способность равна $100\,\frac{K-1}{K}$; следовательно, рассеиваю к. п. д. $T'$ равен

$$T' = \frac{K - \frac{M_n}{M_f}}{K - 1}.$$

При неравномерном распределении металла рассеивающий к. п. д. будет мен 100%, но больше соответствующего значения рассеивающей способности. Наприм

при $K=5$ и распределении металла на двух катодных участках в отношении, равном двум, получается, что рассеивающая способность по формуле Херинга—Блюма равна

$$T = \frac{5-2}{5} \cdot 100 = 60\%,$$

рассеивающий к. п. д. равен

$$T' = \frac{5-2}{5-1} \cdot 100 = 75\%.$$

Браун [9] отмечает, что величина $K$ в формуле Херинга и Блюма характеризует относительное распределение двух катодов и дает представление о первичном распределении тока при условии одинаковых физических свойств всего электролита. Однако при условии неодинаковых плотностей тока на различных участках катода происходит неодинаковое разогревание электролита, что вызывает и неодинаковое изменение его сопротивления.

Ввиду этого величина $K$ при электролизе не остается постоянной. Браун предложил температурную поправку на электропроводность

$$K_1 = K \frac{C_n}{C_f},$$

$C_n$ — электропроводность раствора между анодом и ближайшим катодом; $C_f$ — электропроводность раствора между анодом и дальним катодом; $K_1$ — исправленный коэффициент первичного распределения тока или отношение расстояний.

В соответствии с исправленной величиной $K_1$ получается исправленная рассеивающая способность. Эта поправка была использована Брауном для измерения рассеивающей способности цинковых ванн, а впоследствии Флаурсом и Вернером [3] для никелевых ванн. По данным этих авторов поправка дает расхождение с величиной, определенной без этой поправки, порядка 10—12% в сторону увеличения положительной или уменьшения отрицательной рассеивающей способности.

Филд [10] предлагает еще более простое определение рассеивающей способности

$$T = \frac{K - \text{фактическое распределение металла}}{\text{идеальное распределение металла} = 1}$$

За стандартное отношение расстояний принимается $K=2$. Так как при распределении металла в отношении, большем чем два, получаются бессмысленные отрицательные значения, то для этих случаев относительное распределение металла заменяется отношением металла на ближнем участке к разности между ним и металлом, осевшим на удаленном участке. Отрицательная рассеивающая способность равна

$$T = \left(K - \frac{A}{A-B}\right) \cdot 100, \qquad (4)$$

где $A$ — вес осадка на ближнем катоде; $B$ — вес осадка на удаленном катоде.

Аппарат для измерения рассеивающей способности изменен Филдом в том направлении, чтобы катоды расположить по одну сторону анода, причем во избежание взаимного влияния двух катодов последние изолированы друг от друга стеклянным экраном. Каждый катод может быть отдельно взвешен или приключен к амперметру с таким ничтожным сопротивлением, чтобы им можно было пренебречь по сравнению с сопротивлением электролита. Но этот метод определения рассеивающей способности, так же как и предыдущий, по данным исследования Н. Т. Кудрявцева и Ю. Д. Державиной [7] дает воспроизводимые результаты только при строго определенных условиях опыта (одинаковые размеры ванны и электродов, одинаковая и достаточно большая продолжительность электролиза и пр.).

Работы Херинга и Блюма и их последователей Ле-Пана, Брауна, Филда позволили получить практически полезные данные по вопросу о распределении металла на катодах.

Однако теоретический вывод формул для рассеивающей способности, данный Херингом и Блюмом, обладает схематизмом, имеет ряд больших неточностей и условных предложений. Так, например:

1. Природа влияния фактора поляризации на рассеивающую способность в данной формуле не расшифровывается.

Между тем рядом работ [12—14] было установлено, что тип поляризации (химическая, концентрационная или поляризация, связанная с образованием новой фазы) и причины, ее вызывающие, для различных электролитов различны, вследствие чего различен и механизм катодного осаждения и распределения металла. Кроме того, авторами [11, 12, 15] при изучении поляризации выявлено значительное влияние на механизм катодного процесса ряда факторов, как то: потенциала поляризации, температуры и концентрации электролита. Эти исследования показали, что химическая и

концентрационная поляризация плавно переходят друг в друга при изменении режима электролиза и, в свою очередь, меняют механизм катодного осаждения металла.

2. Влияние электропроводности на рассеивающую способность также в различных случаях катодного процесса различно. В. И. Лайнер и Н. Т. Кудрявцев [4] указывают, что, если факторы, способствующие повышению электропроводности, одновременно в большей степени уменьшают катодную поляризацию, то рассеивающая способность в конечном итоге понизится. Поэтому нельзя в общем случае утверждать, что повышением электропроводности электролита можно добиться увеличения рассеивающей способности.

В работе Бусе [16] влияние электропроводности на равномерность распределения тока освещается иначе, чем это было сделано Блюмом. По мнению Бусе «возможности для хорошей работы в ваннах с сильно отрицательным потенциалом заключаются в добавлении таких веществ, которые уменьшают электропроводность, не ухудшая одновременно процесс в целом».

3. Влияние изменения общего расстояния между анодом и катодом в формуле Херинга и Блюма не отражено; в то время как в практике гальваностегии очень часто пользуются увеличением расстояния для улучшения рассеивающей способности электролитической ванны.

В формуле Херинга и Блюма в знаменателе стоит ($R_n$) сопротивление электролита, которое равно

$$R_n = \rho \frac{l_n}{S_n},$$

где $l_n$ — расстояние между ближним катодом и анодом; $\rho$ — удельное сопротивление электролита; $S_n$ — площадь электрода ($n$).

Уменьшение величины сопротивления $R_n$ при постоянной площади электрода $S_n$ может быть осуществлено двумя путями: либо снижением величины $\rho$ — удельного сопротивления, либо уменьшением $l_n$ — расстояния между электродами. Последнее утверждение противоречит практическому опыту.

4. Само понятие рассеивающей способности, по определению Херинга и Блюма, не представляет выражения распределения металла на различных катодных участках, а является отношением распределения металла к первичному распределению тока по закону Ома. Это понятие не имеет физического смысла и не раскрывает природы распределения металла по поверхности катода.

5. Использование формул, выведенных Херингом и Блюмом, для практических целей зачастую бывает затруднительным ввиду того, что не все величины, входящие в нее, могут быть фактически найдены. Методика экспериментального определения рассеивающей способности в аппаратах Херинга и Блюма и Филда получила большое распространение в лабораторной практике. Однако эти методы, как указывают авторы [3, 5], имеют ряд существенных недостатков и ограничений, а именно:

1. Эти методы дают относительное представление о рассеивающей способности электролитов и приносят мало пользы при выборе рабочих условий для каждого отдельного случая.

2. Применение плоских параллельных электродов неудобно в том отношении, что результаты измерений в лабораторных ваннах не могут быть применены для случая покрытия изделий сложного профиля.

3. Эти методы могут применяться лишь при незначительном колебании в выходах по току с изменениями плотностей тока.

4. При продолжительном электролизе изменение температуры может оказаться значительным, а это требует дополнительного измерения электропроводности раствора.

5. Эти методы слишком кропотливы и требуют много времени для взвешиваний катодных осадков.

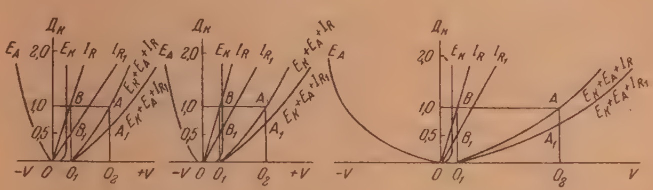
Ряд авторов (В. Л. Хейфец и Я. В. Вайнер [17], В. А. Суходский [18]) считают, что задача определения рассеивающей способности может быть успешно решена графическим способом. Для графического способа достаточно знать ход кривых анодной и катодной поляризации в зависимости от плотности тока и электропроводности электролита. Эти величины для большого числа случаев имеются в литературе.

На совместную диаграмму анодной и катодной поляризации наносятся кривые омического падения напряжения между электродами $I_R$ и $I_{R_1}$, где $R$ и $R_1$ — омические сопротивления между разноудаленными электродами. Величины $E_a$, $E_k$ и $I_R$ суммируются и строятся на той же диаграмме в виде суммарных кривых падения напряжения для двух произвольно выбранных расстояний между анодом и катодом (см. рисунок).

Если взять на оси абсцисс произвольную точку $O_2$, соответствующую $Д_k = 1$ А/дм², восставить из нее перпендикуляр до пересечения с суммарными кривыми в точках $A$ и $A_1$, из точки $A$ опустить перпендикуляр $BA$ на ось ординат, а из точки $B$ пересечения последнего с кривой $I_R$ опустить второй перпендикуляр $BO_1$ на ось абсцисс, то отношение $\frac{O_1B_1}{O_1B}$ дает первичное распределение тока в том случае, если бы от-

сутствовала поляризация. Отношение $\frac{O_2A_1}{O_2A}$ дает в первом приближении фактическое распределение тока или вторичное распределение тока.

Применяя графический способ, можно заключить, что для получения наилучшей рассеивающей способности следует работать с теми электролитами, в которых получаются пологие поляризационные кривые, и задаваться плотностями тока, которым соответствуют наиболее пологие участки поляризационных кривых. По своей простоте графический способ имеет преимущества перед всеми другими методами и не связан с такими частными условиями экспериментирования, как размеры сосуда, расстояние между электродами и прочими привходящими деталями, часто искажающими результат.



В. А. Суходским [18] при дальнейшем исследовании графического метода были введены понятия о частном и разностном коэффициентах распределения тока, причем

$$Z_{i\delta} = \frac{i_2}{i_1},$$

где $i_2$ — плотность тока на ближнем катоде; $i_1$ — плотность тока на дальнем катоде, а $Z_{i\delta} = f(i, h, x)$, т. е. является функцией силы тока $i$, глубины рельефа $h$ и расстояния между электродами $x$.

На основе геометрического анализа влияния различных факторов на коэффициенты распределения тока показано, что частный коэффициент распределения тока при заданном $K$ ($K = x_2/x_1$) возрастает с уменьшением расстояния между электродами и ростом электропроводности раствора, т. е. рассеивающая способность при этом увеличивается. С ростом плотности тока пологость поляризационных кривых уменьшается — они становятся более крутыми, при этом частный коэффициент распределения тока тоже уменьшается. При подсчете рассеивающей способности $T$ по Херингу и Блюму, а также и по Ле-Пану, из полученных графическим способом коэффициентов распределения тока оказывается, что $T$ и $Z_i$ возрастают с уменьшением силы тока и с уменьшением расстояния между электродами. Это противоречит практическому опыту. Поэтому автором делается вывод о непригодности выражений для определения рассеивающей способности ванн, предложенных Херингом и Блюмом. В. А. Суходским предлагаются для определения рассеивающей способности так называемые дифференциальные коэффициенты распределения тока, являющиеся функцией лишь двух переменных $i$ и $x$.

Принимая $h$ равным $dx$, автор получает

$$-\gamma = \frac{d \ln i}{d \ln x} = -\frac{1}{\left(\frac{1}{\omega_x} - \frac{d\varphi(i)}{di} + 1\right)},$$

где $\omega_x$ — удельное сопротивление электролита; $\frac{d\varphi(i)}{di}$ — тангенс угла наклона поляризационной кривой.

Коэффициент $\gamma$ обозначает уменьшение силы тока, выраженное в долях тока, при увеличении расстояния, выраженного в долях расстояния, соответственно частному коэффициенту распределения тока.

Принципиальным отличием графического способа является введение в расчет величины анодной поляризации, которая по Херингу и Блюму принимается без достаточных оснований одинаковой на всех точках анода и потому исключается из расчетов. Но принимая во внимание то, что влияние анодной поляризации сглаживается рассеиванием линий тока в электролите, практически это влияние незначительно. Поэтому авторами графического метода ничего принципиально нового в расчет рассеивающей способности не вводится. Кроме того, методика опыта ничем не отличается от методики, применяемой Херингом и Блюмом.

В работе Хоур и Мерч [19] также графическим путем находятся зависимости наиболее важных факторов, влияющих на рассеивающую способность для ячейки Херинга. Авторами рассматривается влияние следующих факторов: сопротивления электролита, катодной поляризации, плотности тока, катодного выхода по току и размера ячейки Херинга.

Однако графический способ не всегда может дать действительное представление о рассеивающей способности электролита и о распределении металла на рельефном катоде. Определение плотности тока на электродах из поляризационных кривых, как указывает ряд авторов ([20—22] и др.), не надежно, так как точное построение поляризационных кривых затруднено рядом случайных обстоятельств и зависит от условий эксперимента. Поэтому имеющиеся материалы по зависимости плотности тока от величины поляризации для одних и тех же металлов при тех же условиях электролиза расходятся у различных авторов. Кроме того, трудно судить о рассеивающей способности по поляризационной кривой, не зная механизма катодного процесса и типа поляризации.

Необходимо отметить ряд работ, направленных на изучение распределения тока как на катоде, так и по всему сечению электролита. К таким работам необходимо отнести работы Адамса [23], Люкенса [24], Бусе [16], Кангро и Вагнера [25], Н. П. Федотьева и А. Н. Евтюхина [1].

Методика этих работ сводилась к нахождению точек с одинаковыми потенциалами по всему сечению электролита, при соединении которых получались эквипотенциальные линии, по которым и судили о распределении тока. Примененные методы, по заключению самих авторов, были несовершенны, так как воспроизводимость результатов была плохая вследствие поляризации вспомогательных электродов.

В. П. Машовец [26] предлагает метод построения поля в растворе, позволяющий количественно установить густоту силовых линий. Путем экстраполяции силовых линий до электродов определяется распределение плотности тока на них. Одновременно удается без всяких дополнительных измерений определить электропроводность раствора, общее сопротивление электролизера, распределение мощности в поле.

Как отмечает сам автор, измерения занимают около часа, и за это время общее напряжение на ячейки изменяется на 0,02—0,03 V, что, конечно, вносит некоторую неточность. Этот метод, а также и ранее предложенные методы исследования поля в электролите не вполне отражают действительную сложную картину, которая имеет место при распределении металла на профилированном катоде. Поэтому они дают общую картину распределения силовых линий тока в электролите, а не распределение металла на катоде. Эта картина в результате продолжительности электролиза изменяется, так как катодная поверхность во время электролиза, а также электропроводность раствора изменяются. Кроме того, в этих работах о рассеивающей способности судили по распределению плотности тока по измеренным эквипотенциальным линиям, не контролируя данные измерениями фактической толщины покрытия, т. е. распределения металла по катоду.

Н. Т. Кудрявцевым и А. А. Никифоровой [27] предложен очень ценный метод, основанный на непосредственном измерении толщин покрытия в различных участках поверхности углового катода. По этому методу рассеивающая способность электролита $P$ выражается условно как отношение $R$ толщин покрытия на крайних различно удаленных от анода участках поверхности катода, выраженное в процентах от величины идеальной рассеивающей способности. Под идеальной рассеивающей способностью авторами подразумевается рассеивающая способность такого электролита, который дает покрытие одинаковой толщины как на ближнем, так и на удаленном от анода участках углового катода, т. е. когда отношение толщин покрытия будет равно единице или когда $P = 100\%$: чем больше отклоняется это отношение от единицы, тем хуже рассеивающая способность электролита.

О рассеивающей способности можно судить также по ходу кривых, построенных в соответствующих координатах; если на оси абсцисс нанести размеры стороны углового катода, а на оси ординат — соответствующие толщины покрытия для каждого измеряемого участка катода.

В идеальном случае кривая переходит в прямую, идущую параллельно оси абсцисс, на которой нанесены размеры стороны углового катода. Для определения толщины покрытия применяется метод струи, разработанный [28].

Этот метод оправдал себя на практике при изучении рассеивающей способности медных электролитов Н. Т. Кудрявцевым и А. В. Алексеевой, а также при изучении цинкатных, кислых цинковых и цианистых электролитов [27]. Полученные данные повторных измерений были довольно близкими.

Исходя из вышеизложенного анализа основных работ по определению рассеивающей способности электролитов, видно, что большинство работ имеет чисто эмпирический характер. Количественная характеристика рассеивающей способности неразрывно связывается с методикой работы и зависит от условий эксперимента. Предлагаемые формулы ставят рассеивающую способность в однозначную зависимость от поляризации электрода, электропроводности раствора и других факторов. Эти зависимости во многих случаях экспериментальной проверкой не подтверждаются. Кроме того, предлагаемые формулы часто не применимы в практических условиях. Это свидетельствует о том, что до сего времени еще нет объективного критерия рассеивающей способности.

Химико-технологический
институт им. Д. И. Менделеева
Москва

Поступила
9.IV.1953

## ЛИТЕРАТУРА

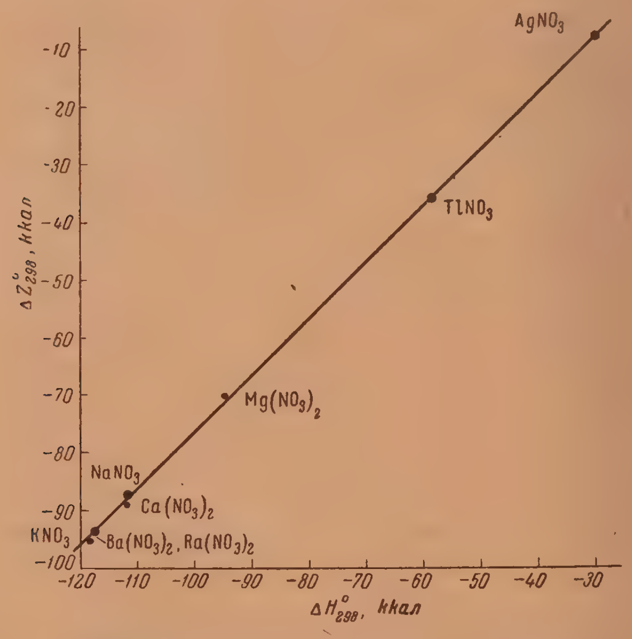

1. Н. П. Федотьев и А. И. Евтюхин. Тр. Ленингр. ордена трудового Красного Знамени химико-техн. ин-та им. Ленсовета, вып. VIII, 1940.
2. Yong a. Zminkoski, Metall Finiching, 41, 1014, 1943.
3. Н. Т. Кудряевцев, Гальванотехника, Гизлегром, 1940.
4. В. И. Лайнер и Н. Т. Кудрявцев, Основы гальваностегии, ГНТИ, Черн. и цвет. мет. М., 1953.
5. Ж. Биллитер, Основы гальванотехники, ИИЛ, 1941.
6. Ю. Б. Баймаков, Электролиз в металлургии, т. I, Металлургиздат, 1939.
7. H. Haring a. W. Blum. Trans. Amer. Electroch. Soc. 44, 313, 1923.
8. Le Pan, Trans. Amer. Electrochem. Soc., 58, 423, 1930.
9. Braund, Trans. Farad. Soc., 27, 661, 1931.
10. S. Field, The Metal Industry (Lnd), 35, 403, 1932.
11. С. В. Горбачев, Н. П. Жук, Журн. физ. химии, 25, 841, 1951.
12. С. В. Горбачев, А. В. Измайлов, Журн. физ. химии, 25, 1384, 1951.
13. А. В. Измайлов, С. В. Горбачевс Журн. физ. химии, 26, 298, 1952.
14. С. В. Горбачев, А. В. Измайлов, Журн. физ. химии, 26, 399, 1952.
15. С. В. Горбачев, Журн. физ. химии, 24, 889, 1950.
16. Buse, Zs. f. Elektrochem., 38, 783, 1932.
17. В. Л. Хейфец и Я. В. Вайнер, Сообщение Центрального института металлов, Ленинград, № 15, 165, 1934.
18. В. А. Суходский, Коррозия и борьба с ней, 1, 103, 1936.
19. P. T. Hoar a. March, Discuss. Farad. Soc., 1, 162—168, 1947.
20. К. М. Горбунова, Труды Второй конференции по коррозии металлов, т. 2, 142, 1940.
21. Л. И. Антропов, К теории электродных процессов, диссертация, 1942.
22. А. Т. Ваграмян. Труды Второй конференции по коррозии металлов, т. 1, 1940.
23. W. Adams, Proc. Roy. Soc., London, 24, 1, 1876.
24. S. Lukens, Trans. Amer. Electroch. Soc., 67, 162, 1935.
25. B. Kangro u. Wagner, Zs. f. Electroch. (2), 43, 119, 1937.
26. В. П. Машовец, Труды Второй всесоюзной конференции АН УССР, по теоретической и прикладной электрохимии, 230, 1949.
27. Н. Т. Кудрявцев и А. Л. Никифорова, Журн. прикл. химии, 22, 367, 1949.
28. Д. С. Абрамсон, Коррозия и борьба с ней, металлургиздат, 1940.

# ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

## ПРИБЛИЖЕННЫЙ МЕТОД РАСЧЕТА ИЗОБАРНЫХ ПОТЕНЦИАЛОВ И ТЕПЛОТ ОБРАЗОВАНИЯ РАЗЛИЧНЫХ ВЕЩЕСТВ

*М. Х. Карапетьянц*

Недостаточное количество данных по тепловым эффектам и константам равновесия, являющихся важнейшими термодинамическими характеристиками химического взаимодействия, и сравнительно медленное их пополнение, обусловленное трудностями, возникающими при постановке соответствующих экспериментов, привлекают внимание к различным закономерностям, позволяющим приближенно оценить указанные величины.




Взаимосвязь между стандартными изобарными потенциалами и тепловыми эффектами (при $t = 25°$) в реакциях $\frac{1}{m}\text{Me}\ (\text{т}) + \frac{1}{2}N_2\ (\text{г}) + \frac{3}{2}O_2\ (\text{г}) = \frac{1}{m}\text{Me}\ (NO_3)_m(\text{т})$

Анализ имеющегося материала свидетельствует о существовании параллелизма между теплотами $\Delta H_T^0$ и изобарными потенциалами $\Delta Z_T^0$ образования различных веществ. Этот параллелизм находит свое выражение в приближенном соотношении

$$\Delta Z_T^0 \approx A\Delta H_T^0 + B. \quad (1)$$

Здесь $A$ и $B$ — постоянные для данной группы соединений при условии, что $\Delta Z_T^0$ и $\Delta H_T^0$ сопоставляются в однотипных реакциях (например, в реакциях образования

сульфатов, хлоридов и т. д.) и отнесены к одному и тому же количеству простого вещества, общего для всех соединений (соответственно, кислорода, хлора и т. д.).

Так, для реакции образования нитратов

$$\frac{1}{m}\,\mathrm{Me}\ (\text{т}) + \frac{1}{2}N_2\,(\text{г}) + \frac{3}{2}\,O_2\,(\text{г}) = \frac{1}{m}\,\mathrm{Me}\,(NO_3)_m(\text{т})$$

взаимосвязь между тепловым эффектом и изобарным потенциалом при $t = 25°$ может быть описана уравнением

$$\Delta Z^0_{298} \approx 0{,}981\ \Delta H^0_{298} + 21{,}42, \qquad (2)$$

где $\Delta Z^0_{298}$ и $\Delta H^0_{298}$ выражены в килокалориях.

Все данные, положенные в основу этого уравнения, для единообразия заимствованы из одного источника [1]. На рисунке рассматриваемая зависимость представлена графически, причем для возможности оценить точность уравнения (2) радиус нанесенных точек выбран равным 0,6 ккал/моль.

Уравнение (1) может найти практическое применение прежде всего для вычисления значений $\Delta Z^0_{298}$; так, стандартные теплоты образования известны примерно для 2500 неорганических веществ и лишь примерно для одной трети из них известны и тепловые эффекты и изобарные потенциалы.

Московский химико-технологический институт им. Д. И. Менделеева

Поступила 26.VI.1953

ЛИТЕРАТУРА

1. F. D. Rossini, D. D. Wagman, W. H. Evans, S. Levine a. I. Jaffe, Selected values of chemical thermodynamic properties, Circ. of the Natl. Bur. Stand. 500, 1952.

# ОБРАТИМЫЕ ПОТЕНЦИАЛЫ КАТОДНЫХ ПРОЦЕССОВ КОРРОЗИИ МЕТАЛЛОВ С КИСЛОРОДНОЙ И ВОДОРОДНОЙ ДЕПОЛЯРИЗАЦИЕЙ

*Н. П. Жук*

Значения обратимых потенциалов кислородного и водородного электродов в коррозионных средах представляют значительный интерес как при определении термодинамической возможности протекания процессов с кислородной или водородной деполяризацией, так и при расчете значений катодных поляризаций этих коррозионных процессов. Однако при определении значений обратимых потенциалов кислородного и водородного электродов в обычных коррозионных средах допускаются существенные неточности.

В самом деле, коррозия металлов с кислородной и водородной деполяризацией в большинстве практических случаев имеет место в электролитах, соприкасающихся с атмосферным воздухом, в котором парциальное давление кислорода $p_{O_2} = 0{,}21$ ат, а парциальное давление водорода $p_{H_2} = 5 \cdot 10^{-7}$ ат [1—2]. Следовательно, расчет обратимых потенциалов кислорода и водорода в этих электролитах следует производить, не полагая $p_{O_2} = 1$ ат и $p_{H_2} = 1$ ат, как это делают некоторые авторы [3], а учитывая реальные парциальные давления этих газов в воздухе. Результаты соответствующих расчетов обратимого потенциала кислородного электрода по уравнению:

$$E_{O_2, OH^-} = E^0_{O_2, OH^-} + \frac{RT}{4F} 2{,}303 \lg \frac{p_{O_2}}{a^4_{OH^-}}, \qquad (1)$$

для некоторых значений pH среды при $p_{O_2} = 0{,}21$ ат и $t = 25°C$ приведены в табл. 1, где для сравнения приведены и значения обратимого потенциала кислородного электрода при $p_{O_2} = 1$ ат.

Таблица 1

**Обратимый потенциал кислородного электрода в кислой, нейтральной и щелочной средах при 25°C**

| pH среды | | 0 | 7 | 14 |
|---|---|---|---|---|
| $E_{O_2, OH^-}$ (вольты) | $p_{O_2} = 0{,}21$ ат | +1,218 | +0,805 | +0,391 |
| | $p_{O_2} = 1$ ат | +1,229 | +0,815 | +0,401 |

Результаты аналогичных расчетов обратимого потенциала водородного электрода по уравнению:

$$E_{H_2, H^+} = E^0_{H_2, H^+} + \frac{RT}{F} 2{,}303 \lg \frac{a_{H^+}}{p^{1/2}_{H_2}}, \qquad (2)$$

для тех же значений pH среды при $p_{H_2} = 5 \cdot 10^{-7}$ ат и $t = 25°C$ приведены в табл. 2, где также для сравнения приведены и значения обратимого потенциала водородного электрода при $p_{H_2} = 1$ ат.

Как видно из приведенных в табл. 1 данных, разница между значениями обратимого потенциала кислородного электрода при парциальных давлениях кислорода $p_{O_2} = 0{,}21$ ат и $p_{O_2} = 1$ ат невелика (0,010 V) и имеет, скорее, принципиальное, чем практическое значение. Из приведенных в табл. 2 данных следует, что разница между значениями обратимого потенциала водородного электрода при парциальных давлениях водорода $p_{H_2} = 5 \cdot 10^{-7}$ ат и $p_{H_2} = 1$ ат весьма существенна (0,186 V). Вместе с тем если поправка на парциальное давление кислорода в воздухе в ряде работ учитывается

Таблица 2

**Обратимый потенциал водородного электрода в кислой, нейтральной и щелочной средах при 25°C**

| pH среды | | 0 | 7 | 14 |
|---|---|---|---|---|
| $E_{H_2, H^+}$ (вольты) | $p_{H_2} = 5\cdot10^{-7}$ ат | +0,186 | —0,228 | —0,641 |
| | $p_{H_2} = 1$ ат | 0 | —0,414 | —0,828 |

[4—6], то поправка на парциальное давление водорода в воздухе при соответствующих расчетах игнорируется [3—6].

В частности, вопреки Брауну и др. [5], образование $MnO_2$, $Fe(OH)_3$, $Cd(OH)_2$, $Co(OH)_2$ и $Ni(OH)_2$ за счет коррозии в нейтральных средах с водородной деполяризацией термодинамически возможно. Вычисленные этими [5] и другими исследователями значения изменения изобарно-изотермических потенциалов коррозионных процессов с водородной деполяризацией не соответствуют обычным реальным условиям данных процессов.

На общей кривой катодной поляризации, измеряемой в атмосфере воздуха, разряд водородных ионов термодинамически возможен при значениях потенциала катода, положительнее обычно принимаемых на 0,186 V.

Таким образом при расчетах обратимых потенциалов кислородного и водородного электродов в коррозионных средах, соприкасающихся с атмосферным воздухом, следует учитывать реальные парциальные давления кислорода и водорода в воздухе.

Московский институт стали
им. И. В. Сталина

Поступила
10.VIII.1953

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. В. Некрасов, Курс общей химии, Госхимиздат, 1948, стр. 111.
2. В. И. Перельман, Краткий справочник химика, Госхимиздат, 1948, стр. 131.
3. А. И. Шултин, Журн. физ. химии, 15, 358, 1941.
4. Н. Д. Томашов, Теория коррозии металлов, Металлургиздат, 1952.
5. R. Brown, B. Roetheli, H. Forrest, Ind. Eng., Chem., 23, 350, 1931; Коррозия металлов, под редакцией В. В. Скорчеллетти, кн. 2, Госхимиздат, 1952, стр. 1183.
6. А. П. Мамет, Коррозия теплосилового оборудования электростанций, Госэнергоиздат, 1952.

# ЭЛЕКТРОЛИЗ КАК ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОСТЬ СТАДИЙ

*С. В. Горбачев*

Электролиз является сложным процессом, складывающимся из ряда стадий. Значение различных стадий неодинаково. Изучение процессов электролиза нередко ставит своей основной задачей выявление решающей стадии, лимитирующей весь процесс.

Следует, однако, признать, что в этой области нет полной ясности применяемых понятий. Прежде всего необходимо остановиться на понятии решающей, лимитирующей стадии. Необходимо выяснить, какая стадия процесса электролиза должна быть признана лимитирующей. Обычно понятие лимитирующей стадии поясняется словами: решающее значение имеет наиболее медленная стадия, скорость которой и определяет скорость течения всей цепи последовательно связанных между собой стадий, образующих процесс электролиза в целом.

Неясность этого определения особенно чувствуется в тех случаях, когда речь идет об установившемся, стационарном процессе электролиза. При установившемся процессе во всех стадиях процесса электролиза скорость определяется силой тока $I$, причем для всех промежуточных стадий $I$ имеет одинаковое значение. Но если скорость всех частных процессов, из последовательности которых складывается общий процесс электролиза, характеризуется одной и той же величиной $I$, становится неясным, почему одну из стадий можно назвать «наиболее медленной».

Скорость течения процесса электролиза зависит от множества факторов, определяющих режим проведения этого процесса. Такими факторами являются приложенная разность потенциалов, температура, концентрация электролита, размер, форма и расположение электродов, объем, форма и расположение электролита, интенсивность и характер перемешивания и т. д. Для выявления лимитирующей стадии необходимо варьировать значение одного из факторов режима и прослеживать влияние изменений этого фактора на скорость процесса в целом и на скорость отдельных стадий. Допустим, что испытаны три значения фактора режима $x_1$, $x_2$, $x_3$, причем $x_1 < x_2 < x_3$. Их влияние определено для пяти стадий, из которых складывается процесс. Допустим, что 4-я стадия наиболее сильно ускоряется при переходе от $x_1$ к $x_2$ и далее к $x_3$. Если же с изменением $x$ наиболее сильно ускоряется 4-я стадия, то это ускорение поведет к перераспределению других факторов режима, например разности потенциалов, приходящихся на отдельные стадии. Допустим, что в итоге общая скорость процесса возрастет, и это ускорение будет соответствовать возрастанию 4-й стадии. Подобный результат исследования дает основание для заключения, что решающей, лимитирующей стадией процесса является 4-я стадия.

Итак, если величину, характеризующую один из факторов режима электролиза, обозначить $x$, тогда лимитирующей будет та стадия, которая в наибольшей степени меняет свою скорость с изменением $x$ и таким образом в наибольшей степени влияет на изменение скорости процесса в целом:

$$\left(\frac{\partial I}{\partial x}\right)_{\text{лимит}} > \left(\frac{\partial I}{\partial x}\right)_1, \ \left(\frac{\partial I}{\partial x}\right)_2, \ldots, \ \left(\frac{\partial I}{\partial x}\right)_n.$$

Однако не вызывает сомнения, что разные стадии процесса электролиза не в одинаковой степени чувствительны к различным факторам режима. Например, такие стадии, как прохождение электричества через металл, через раствор; реакция дегидратации; разряд ионов и т. д.,— эти стадии не в одинаковой степени отзываются на изменения температуры. В отношении влияния температуры одна из этих стадий может быть признана лимитирующей; но при вариации другого фактора режима электролиза наиболее чувствительной, а потому и лимитирующей, может оказаться другая стадия процесса электролиза.

Поэтому, говоря о лимитирующей стадии процесса электролиза, необходимо указывать, в отношении какого фактора режима электролиза данная стадия является лимитирующей. Различные факторы процесса электролиза, как приложенная разность потенциалов, температура, концентрация, проводимость диафрагмы, размер электродов, объем электролита и т. д., не являются равноправными. С практической, чаще всего с экономической, точки зрения значение разных факторов различно. В различных процессах электролиза наибольшее значение имеют различные факторы режима. Однако чаще всего (хотя, разумеется, не всегда) важнейшее значение приписывается фактору расхода энергии. При стационарности процесса скорость всех стадий электролиза одинакова и соответтствует силе тока $I$. Что же касается расхода энергии на

каждую стадию, то она определяется соответствующей величиной перепада потенциала, приходящейся на данную стадию, т. е. величиной $\Delta E_i$. В отношении расхода энергии решающей и лимитирующей стадией должна быть признана та, которая удовлетворяет условию

$$\left(\frac{\partial I}{\partial \Delta E}\right)_{\text{лимит}} > \left(\frac{\partial I}{\partial \Delta E}\right)_1, \left(\frac{\partial I}{\partial \Delta E}\right)_2, \ldots, \left(\frac{\partial I}{\partial \Delta E}\right)_n.$$

Таким образом в отношении расхода энергии лимитирующей стадией процесса электролиза является та, которая указывает наибольшее изменение силы тока с изменением потенциала.

Интересно применить этот вывод к последовательным (консекутивным) реакциям. Механизм этих реакций в наибольшей степени сходен с механизмом процессов электролиза. И там и здесь суммарный ход сложного процесса складывается из цепи последовательных стадий. Но при течении последовательных реакций, как при неустановившемся процессе электролиза, скорости отдельных стадий не равны друг другу. Электрическая энергия при последовательных реакциях не подводится к системе. К реагирующей системе энергия подводится только в форме тепла. Поэтому, применяя к последовательным реакциям вышеприведенное определение лимитирующей стадии, как такой стадии, скорость которой в наибольшей степени зависит от расходуемой энергии, получим

$$\left(\frac{\partial w}{\partial T}\right)_{\text{лимит}} > \left(\frac{\partial w_1}{\partial T}\right), \left(\frac{\partial w_2}{\partial T}\right), \ldots, \left(\frac{\partial w_n}{\partial T}\right),$$

где $w$ — скорость реакции, $T$ — температура.

Но наибольшим температурным коэффициентом скорости реакции будет обладать та реакция, которая имеет наиболее высокую энергию активации. Поэтому в последовательности реакций лимитирующей реакцией следует признать ту, которая обладает наиболее высокой энергией активации. Объединяя эти два вывода, получим, что в условиях эквипотенциальности лимитирующей стадией в процессе электролиза является та, которая обладает наиболее высокой энергией активации.

Для всех стадий зависимость скорости процесса от соответствующей им разности потенциалов $\Delta E_i$ и температуры $T$ может считаться однозначно определенной

$$I = f_i(\Delta E_i, T).$$

В этом смысле последовательность стадий, из которых складывается процесс электролиза, представляется цепочкой независимых звеньев. Это впечатление особенно усиливается при рассмотрении стационарного, установившегося электролиза. В этом случае все стадии имеют одну и ту же скорость. Для всех стадий $I = \text{const}$. Но расход энергии по стадиям будет пропорциональным $\Delta E_i$, соответствующим этим стадиям.

При неустановившемся процессе электролиза, например в его начальной стадии, затрачиваемая энергия не полностью расходуется на самый процесс. Часть ее затрачивается на изменение состояния системы. Это особенно наглядно видно в явлениях заряжения двойного электрического слоя и в перераспределении электролита в объеме раствора. Заряженный конденсатор и раствор с неравновесным распределением электролита обладают запасом свободной энергии. Этот запас энергии, накапливающейся в отдельных звеньях электролизера в процессе электролиза, указывает на переход энергии электрического тока в потенциальную энергию состояния системы.

Если общую затрату электрической энергии на электролиз выразить через силу тока $I$, разность потенциалов $E$, приложенную к зажимам ванны, и время $z$, энергию состояния, накопленную в отдельных стадиях электрохимического процесса, обозначить $U_\sigma$, а энергию, затраченную на процесс электролиза, через $U_\pi$, тогда

$$EIdz = \sum_i (dU_\sigma + dU_\pi)_i = \sum_i (dU_\sigma + \Delta E_i I_i dz)_i .$$

Но энергия состояния $U_\sigma$ накапливается за счет энергии электрического тока, подводимого к электролизеру. Поэтому можно принять, что

$$dU_{\sigma i} = \Delta E_i I_{\sigma i} dz ,$$

где $I_{\sigma i}$ — ток состояния, например, ток заряжения двойного электрического слоя:

$$EIdz = \sum_i (\Delta E_i I_{\sigma i} dz + \Delta E_i I_{\pi i} dz) = \sum_i \Delta E_i (I_{\sigma i} + I_{\pi i}) dz = Idz \sum_i \Delta E_i .$$

Эти уравнения позволяют подсчитывать соотношения в токах процесса и токах состояния. Их можно использовать также для получения характеристик исследуемой стадии, если известны другие стадии процесса.

При расчете нестационарных процессов следует иметь в виду, что перепад потенциала, приходящийся на данную стадию $\Delta E_i$, не является неизменной характеристикой стадии. Он, в свою очередь, определяется энергией состояния данной стадии

$$\Delta E_i = \int_0^z f_i (I_\sigma) dz.$$

Вид функции $f_i$ $(I_\sigma)$ зависит от природы самой стадии. Когда к зажимам электролизера прилагается некоторая разность потенциалов, она автоматически распределяется между стадиями процесса электролиза, возникающего в электролизере. При этом проявляется взаимозависимость стадий. Распределение потенциала между стадиями подчиняется принципу максимальной силы тока. Другими словами, распределение потенциала между стадиями процесса электролиза происходит таким образом, чтобы при этом достигалась максимальная сила тока в системе. Этот принцип можно считать следствием принципа наименьшего действия применительно к явлениям электролиза.

## Выводы

1. Лимитирующей стадией процесса электролиза является та, которая в наибольшей степени зависит от вариаций значения основного параметра режима электролиза.

2. Выбор основного параметра режима электролиза определяется практическими соображениями, но чаще всего в качестве основного параметра принимается расход энергии и, следовательно, разность потенциалов, подводимая к электролизеру.

3. Энергия электрического тока расходуется на проведение процесса электролиза и на изменение состояния в различных стадиях процесса.

4. Условие постоянства силы тока во всех стадиях процесса соблюдается при стационарности самого процесса. При нестационарности электролиза постоянством обладает сумма токов процесса и токов состояния.

5. Подводимая к электролизеру разность потенциалов автоматически распределяется между стадиями согласно принципу максимальной результирующей силы тока.

Химико-технологический институт
им. Д. И. Менделеева
Москва

Поступила
5.IX.1953

---

## ИСПРАВЛЕНИЕ ПОДЗАГОЛОВКА СТАТЬИ А. Д. СТЕПУХОВИЧА И А. М. ЧАЙКИНА

Журн. физ. химии, 27, вып. 12, стр. 1737, 1953

Следует читать:

I. Кинетика и механизм распада бутана при низких давлениях в присутствии изобутилена и пропилена как замедлителей

## ИСПРАВЛЕНИЕ К УКАЗАТЕЛЮ

Журн. физ. химии, 27, вып. 12, 1953 г.

| Стр. | Строка | Колонка | Напечатано | Должно быть |
|---|---|---|---|---|
| 1895 | 19 и 22 строка сверху | Левая | Агафонов А. Л. | Агафонова А. Л. |
| 1896 | 9 стр. сверху | Правая | Горбунов К. М. | Горбунова К. М. |
| 1897 | 7 снизу | Правая | № 12 | 1882 |
| 1897 | 10 снизу | Правая | 1882 | 1748 |
| 1909 | 25 сверху | Правая | Фазовые | Формулы |

## СОДЕРЖАНИЕ



### Дискуссия



### Письма в редакцию



Т-01662 Подписано к печати 4/I 1954 г. Печ. л. 16,44 +1 вклейка
Уч.-изд. 18,1 Формат бум. 70×108[1]/[16]. Бум. л. 6. Зак. 1931. Тираж 4 500 экз.

2-я типография Издательства Академии наук СССР. Москва, Шубинский пер., 10

**Цена 18 руб.**